

# **Photothermische Strukturierung von funktionalisierten Siliciumsubstraten**

*- Vergleichende Experimente unter  
atmosphärischen Bedingungen und im  
Ultrahochvakuum -*

*Dissertation*

*zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften*

*vorgelegt von*

*Rafael Bautista Mester*

*geb. am 1. September 1975 in Ochtrup*

*Fakultät für Chemie der*

*Universität Duisburg-Essen*





Referent: Prof. Dr. E. Hasselbrink

Koreferent: Dr. N. Hartmann

Tag der Disputation: 19. Dezember 2014

Die vorliegende Arbeit wurde, im Zeitraum von November 2003 bis März 2008,  
angefertigt im Fachbereich Chemie der

Universität Duisburg-Essen

im Institut für

Physikalische und Theoretische Chemie

unter Anleitung von

Dr. Nils O. Hartmann

in der Arbeitsgruppe von

Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

## Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*Photothermische Strukturierung von funktionalisierten Siliciumsubstraten  
- Vergleichende Experimente unter atmosphärischen Bedingungen  
und im Ultrahochvakuum -*

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, den 17. Juli 2014

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rafael Bautista Mester', with a stylized, cursive script.

Rafael Bautista Mester



An dieser Stelle möchte ich die Möglichkeit nutzen, allen zu danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. Eckart Hasselbrink möchte ich dafür danken, dass ich in den letzten Jahren ein Teil seiner Arbeitsgruppe sein durfte. Ebenfalls danke ich Ihm und Herrn Dr. Nils „Nano“ Hartmann für die interessante Aufgabenstellung, ihren unerschöpflichen Vorrat an Ideen und ihrer permanente Unterstützung sowie das Vertrauen, das sie mir während meiner Arbeit in der Arbeitsgruppe und darüber hinaus entgegengebracht haben. Dr. Kristian Laß für seine immer offenen Ohren für jedwede Art von Problemen. Dipl. Chem. Benjamin „The Hacker“ Klingebiel für die Zusammenarbeit an der Entstehung von DA3, DA4, DA5, DA5.1 und DA5.2 sowie DA5.3 bzw. DA6.1 und ... und Dipl. Chem. Mareike Mathieu für die tatkräftige Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit. Dr. Steffen „The Pope of AFM“ Franzka für seine unvergleichlichen AFM- und SEM-Bilder sowie für unendliche viele lehrreiche (und unter Umständen auch mal anstrengende) Diskussionen. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. E Hasselbrink recht herzlich für die freundliche Übernahme des Referats.

Darüber hinaus danke ich allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für eine tolle, unvergleichliche und unvergessliche Arbeitsatmosphäre. Wilhelm Brandhoff und Dirk Gründer für die vielen Arbeiten in der mechanischen Werkstatt. Dr. Axel Hoffmann und Dirk Tillmann für die immer wehrende Unterstützung bei Reparaturen am Laser, sowie Herrn Jürgen Leistikow für seine tatkräftige Unterstützung und die lehrreichen Diskussionen zum Thema Elektronik und für die freundliche Leihgabe des Pulsgenerators. Hans Vanheiden und Elke Normann für Ihre tatkräftige Unterstützung wenn uns mal wieder die „Decke auf den Kopf“ gefallen ist. Natürlich ebenfalls nicht zu vergessen: Moni, der „Mutter der Kompanie“!

Der BASF Coatings GmbH Münster sowie meinen Vorgesetzten für ihr Verständnis und ihre Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit.

Meine Forscher-Kollegen der BASF Coatings GmbH Münster und besonders meiner lieben Kollegin Frau Dr. Alexandra Steffens, für die Engelsgeduld beim Korrekturlesen, sowie meinem Team im Labor für ihr Verständnis: „Wenn es mal wieder länger gedauert hat!“

Schließlich danke ich meinen Eltern sowie meinem Bruder Antonio, die mir dieses Studium ermöglicht haben und mir immer wieder unterstützend zur Seite standen, und meiner Oma Antonia Mester für: „Wenn man das will, dann kann man das auch!“

Zu guter Letzt, gilt natürlich ein ganz besondere Dank meiner Frau Alexandra, dafür dass sie mich auch in schwierigen Zeiten immer wieder aufgebaut und unterstützt hat, sowie meinen Kindern Bennet Manuel und Philippa Lucia, die mir gezeigt haben, dass allein ein einzelnes Lächeln jemanden in schlechten Zeiten wieder aufbauen kann.

Und nicht zuletzt sei mein Dank auch all jenen versichert, die ich vergessen habe aufzuführen, die aber dennoch einen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben – welcher Art er auch immer gewesen sein mag.

Vielen lieben Dank euch allen!

# Inhalt

1. Einleitung.....	1
2. Stand der Forschung.....	4
2.1. Silicium als Substrat.....	4
2.1.1. Allgemeines.....	4
2.1.2. Die Siliciumoberfläche.....	5
2.1.3. H-terminierte Siliciumsubstrate.....	7
2.2. Selbstorganisierende Monoschichten.....	12
2.2.1. Allgemeines.....	12
2.2.2. ODS-Monoschichten.....	13
2.3. Laserstrukturierung.....	16
2.3.1. Das photothermische Modell.....	17
2.3.2. Analyse der experimentellen Daten.....	21
2.3.3. Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate.....	24
2.3.4. Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate.....	32
3. Experimentelles.....	38
3.1. Substrate und Chemikalien.....	38
3.2. Präparation der H-terminierten Siliciumsubstrate.....	38
3.2.1. Probenreinigung.....	38
3.2.2. Präparation im UHV.....	39
3.2.3. Nasschemische Präparation.....	40
3.3. Präparation der D-terminierten Siliciumsubstrate.....	40
3.3.1. Probenreinigung.....	40
3.3.2. Nasschemische Präparation.....	40
3.4. Anisotropes Ätzen mittels KOH.....	40
3.5. Präparation der ODS-Monoschichten.....	42
3.5.1. Probenreinigung.....	42
3.5.2. Präparation partiell beschichteter Siliciumsubstrate.....	43
3.5.3. Präparation vollständig beschichteter Siliciumsubstrate.....	43
3.6. Experimenteller Aufbau.....	44
3.6.1. Laserstrukturierung im UHV.....	44
3.6.2. Laserstrukturierung an Luft.....	52

3.7. Charakterisierung der Proben.....	60
3.7.1. Ellipsometrie.....	60
3.7.2. Rasterkraftmikroskopie.....	61
3.7.3. Andere mikroskopische Methoden.....	61
4. Ergebnisse und Diskussion.....	62
4.1. Photothermisches Modell.....	62
4.2. Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate.....	74
4.2.1. Strukturierung an Luft.....	75
4.2.2. Strukturierung unter UHV-Bedingungen.....	85
4.2.3. Zum Mechanismus.....	96
4.3. Strukturierung ODS-beschichteter Substrate.....	106
4.3.1. Strukturierung an Luft.....	107
4.3.2. Strukturierung unter UHV-Bedingungen.....	114
4.3.3. Zum Mechanismus.....	123
5. Zusammenfassung.....	133
6. Anhang.....	139
6.1. Verwendete Abkürzungen.....	139
6.2. Messwerttabellen und Abbildungen.....	141
6.3. Veröffentlichungen.....	160
6.4. Lebenslauf.....	161
6.5. Literaturverzeichnis.....	164





# 1. Einleitung

Im Zeitalter der Nanotechnologie spielt die gezielte Manipulation der Eigenschaften von Oberflächen im nanoskaligen Bereich für den technologischen Fortschritt eine immer größer werdende Rolle. Hierzu zählen nicht nur direkt sichtbare Eigenschaften wie die Farbe oder die Rauheit von Oberflächen, sondern vielmehr Eigenschaften, die die Wechselwirkungen mit anderen Stoffen bestimmen, wie z. B. die Benetzbarkeit, die Haftfähigkeit, die Schmierfähigkeit, die Biokompatibilität oder gar die chemische Passivierung gegenüber reaktiven Verbindungen. Das Aufbringen von atomaren Adsorbatschichten beispielsweise aus Wasserstoff, oder auch monomolekularen Schichten aus organischen Molekülen auf ein festes Trägersubstrat bietet eine Möglichkeit zur gezielten Anpassung dieser Eigenschaften. Die Auswahl der Adsorbatschicht bestimmt letztendlich die Oberflächeneigenschaften des Trägersubstrat [ULM91], [SCHR00], [BAU03a], [ONC05].

Von großem Interesse sind heute insbesondere Strukturierungsverfahren, die es ermöglichen, multifunktionale organische Monoschichten zu präparieren, welche lateral definierte Bereiche mit unterschiedlicher chemischer Funktionalität aufweisen. Diese werden vielfältig als Matrix für den Aufbau komplexer Oberflächenstrukturen eingesetzt. So besteht beispielsweise die Möglichkeit, selektiv Nanopartikel oder Biomoleküle an derart funktionalisierte Substrate anzubinden [DAH06], [HAR07].

Neben einer Vielzahl von lithographischen Verfahren [HAR06], [DAH07] können optische Verfahren zur Strukturierung derartiger Adsorbatschichten genutzt werden [SHI00]. In vielen Fällen basiert die Strukturierung auf photochemischen Prozessen, die vornehmlich durch kurzwellige Strahlung induziert werden. Die so erreichbaren Strukturgrößen werden jedoch durch das optische Beugungslimit und damit durch die Wellenlänge des Lichts limitiert [XIA99]. Demzufolge besteht der allgemeine Trend darin, Strahlungsquellen mit immer kürzeren Wellenlängen für die Strukturierungsverfahren zu nutzen, um so immer kleinere Strukturen zu erzeugen. Allerdings sind diese Methoden bis heute mit einem vergleichsweise hohen technischen Aufwand verbunden.

Liegen jedoch der Strukturbildung photothermische Prozesse zugrunde, so werden die Strukturgrößen von der Temperaturabhängigkeit der Kinetik der jeweiligen Prozesse bestimmt. Bei hoch aktivierten Prozessen können so mit Licht im sichtbaren Bereich Strukturen erzeugt werden, die deutlich unter dem optischen Beugungslimit des verwendeten Lichtes liegen. Hartmann et al. entwickelten spezielle *laser direct writing* Verfahren, zur lateralen Strukturierung von modifizierten Silicium-substraten. Ein sequentielles Laserstrukturierungsverfahren, bei dem ein hoch-fokussierter  $\text{Ar}^+$ -

Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 514 nm, bei Raumbedingungen an Luft, über eine Probenoberfläche geführt wird, um so durch vermeintlich photothermisch induzierte Prozesse Strukturen zu erzeugen [BAL05], [HAR06], [BAL06].

Balgar et al. führten im Rahmen ihrer Arbeiten unterschiedliche Laserstrukturierungsexperimente nach dem oben genannten Verfahren durch. Hierfür verwendeten sie beispielsweise Siliciumsubstrate, die mit atomarem Wasserstoff bzw. organischen Monoschichten bedeckt waren. Mittels der *laser direct writing technique* gelang es ihnen dabei bei beiden Substrat-Adsorbat-Systemen Strukturen im Mikro- und Submikrometerbereich zu erzeugen [BAL05], [HAR06], [BAL06].

Die Ergebnisse aus den Arbeiten von Balgar et al. deuten alle samt darauf hin, dass der Laserstrukturierung ein photothermischer Prozess zugrunde liegt, bei der die Absorption des Laserlichts im Substrat zu einer lokalen Temperaturerhöhung an der Oberfläche führt und so Reaktionen in oder an der Adsorbatschicht initiiert, wie beispielsweise eine Desorption oder eine thermische Zersetzung. Ihre Experimente zeigen, dass in der Tat Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium ( $T_M = 1684$  K; [HUL99]) erreicht werden können [BAL05], [HAR06].

Auf der Basis eines photothermischen Modells gelang es Balgar et al. aus den experimentellen Daten die kinetischen Parameter, die effektiven Aktivierungsenergie sowie den Frequenzfaktor, der zugrunde liegenden Prozesse, d. h. der Desorption bzw. der Zerstörung der Adsorbatschicht, zu bestimmen [HAR06], [BAL06].

Die von Balgar et al. durchgeführten Strukturierungsexperimente wurden ausnahmslos an Luft unter Raumbedingungen durchgeführt. D.h. während des gesamten Strukturierungsprozesses waren reaktive Verbindungen wie beispielsweise Sauerstoff anwesend. Somit stellt sich die grundlegende Frage in wieweit diese Spezies in den Mechanismus involviert sind. Bei der Strukturierung der H-terminierten Siliciumsubstrate stellt sich beispielsweise die Frage, ob die einsetzende Oxidation in den limitierenden Reaktionsschritt involviert ist oder erst nachgelagert erfolgt. In der Literatur werden hierzu zwei mögliche Reaktionsszenarien diskutiert. Ein Reaktionsszenario basiert auf der direkten Einbindung des Sauerstoffs in die vorhandene Adsorbatschicht [ZHA01a], [ZHA01b]. Eine andere Möglichkeit wäre zunächst eine thermische Desorption des Wasserstoffs, der eine Oxidation des Substrats nach gelagert ist [GUP88], [SIN90], [WIS91], [HÖF92], [FLO93], [OKA94], [GRE95], [HIR97]. Beide Reaktionsszenarien liefern oxidische Strukturen auf H-terminierten Siliciumsubstraten.

Als weiteres Beispiel ist ebenfalls der Einfluss des Sauerstoffs oder des Wassers auf die photothermische Zersetzung der Alkylsiloxanmonoschicht ungeklärt. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass der Sauerstoff in den limitierenden Reaktionsschritt der Strukturierung involviert ist. So sind für die Zersetzung der organischen Monoschicht ebenfalls zwei Reaktionsszenarien denkbar. Zum einen wäre die Bildung der Strukturen über eine Pyrolyse der organischen Monoschicht denkbar, bei der die durch die Pyrolyse entstandenen einzelnen Fragmente in einem nachgelagerten Schritt oxidiert werden. Zum anderen wäre es beispielsweise auch möglich, dass eine thermische Zersetzung der Monoschicht über eine sukzessive Oxidation der Alkylketten durch Sauerstoff abläuft [KLU97], [KLU98]. Beide Reaktionsszenarien liefern strukturierte Monoschichten, unterscheiden sich jedoch maßgeblich durch die Rolle bzw. den Einfluss des Sauerstoffs oder des Wassers auf den Prozess der Strukturierung. So ist beispielsweise der Sauerstoff bei einer Pyrolyse nicht in den limitierenden Reaktionsschritt der Strukturierung involviert. Wohingegen bei einer sukzessiven Oxidation der Monoschicht der Sauerstoff maßgeblich am reaktionslimitierenden Schritt der Strukturierung beteiligt ist. Damit stellt sich die Frage, ob Sauerstoff oder Wasser generell einen Einfluss auf die Breite der erzeugten Strukturen haben.

Genau an dieser Stelle setzt die hier vorliegende Arbeit an. Erstmals werden vergleichende Strukturierungsexperimente sowohl im Ultrahochvakuum als auch unter atmosphärischen Bedingungen an Luft durchgeführt, um zu untersuchen, welchen Einfluss Sauerstoff oder Wasser tatsächlich auf den Strukturierungsprozess nehmen. Zudem werden die Strukturierungsexperimente erstmalig mittels Laserpulsen – d. h. Laserkontaktzeiten definierter Länge - durchgeführt. Dies soll bei der Klärung helfen, welcher Mechanismus der Strukturierung nach der *laser direct writing technique* jeweils zugrunde liegt, sowie Möglichkeiten und Grenzen des Strukturierungsverfahrens aufweisen.

## 2. Stand der Forschung

### 2.1. Silicium als Substrat

#### 2.1.1. Allgemeines

Silicium ist ein chemisches Element, das vier Bindungen mit Nachbaratomen eingehen und dabei harte und spröde Kristalle mit stabiler Diamantstruktur bilden kann. Nach Sauerstoff ist Silicium das am weitesten verbreitete Element in der Erdkruste ( $w(\text{Si}) = 27,2\%$ ) [RIE04]. Auf Grund der leichten Oxidierbarkeit des Siliciums liegt es daher in der Natur vorwiegend in Form oxidischer Verbindungen insbesondere als Siliciumdioxid  $\text{SiO}_2$  (Quarz, Sand) vor. Darüber hinaus ist es in Form von Silikaten in einer Vielzahl von Mineralien enthalten. Elementares Silicium ist der Halbleiter, der bisher für die Elektronikindustrie und die Photovoltaik die wichtigste Rolle spielt. Der Rohstoff Siliciumdioxid kann zu monokristallinem Silicium, polykristallinem Silicium oder amorphem Silicium verarbeitet werden.

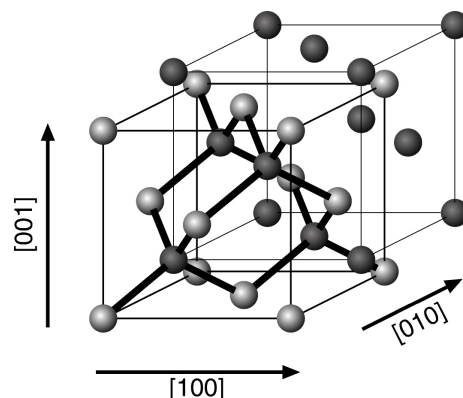


Abb. 2.1.: Silicium kristallisiert in einer Diamantstruktur, in der ein Atom tetraedrisch von vier weiteren Atomen umgeben ist. Das Diamantgitter wird gebildet aus einem fcc-Gitter mit einer Basis aus zwei Atomen, die eine viertel Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind [KIT05]. (Zeichnung nach: D. Thien [THI07]).

Das elementare kristalline Silicium erscheint als dunkelgrauer, metallisch glänzender, sehr harter<sup>1</sup> und spröder Festkörper mit einer Dichte von  $\rho = 2,3 \text{ g/cm}^3$ . Es schmilzt bei Temperaturen um  $T_m = 1686 \pm 2 \text{ K}$  [HUL99] und siedet bei einer Temperatur

---

<sup>1</sup> Die Härte nach Mohs beträgt 7. Als Vergleich Diamant besitzt mit einem Wert von 10 die höchste Härte nach Mohs.

$T_{sd} = 2750$  K. Es besitzt eine Elektronegativität (EN) nach Pauling von  $\chi = 1,9$  eV und wird folglich an Luft leicht oxidiert (*passiviert*), wobei die gebildete dichte natürliche Oxidschicht (so genanntes natives Oxid) [GRU86] das Festkörperinnere (*bulk*-Material) eines Siliciumkristalls vor einer weiteren Oxidation schützt.

Silicium kristallisiert in Form einer *Diamantgitterstruktur* (Abb. 2.1). In diesem Gittertyp ist jedes Atom tetraedrisch von vier Nachbaratomen umgeben, die über  $sp^3$ -hybridisierte Atomorbitale gebunden sind. Die Elementarzelle dieses Gittertyps enthält 8 Atome.

### 2.1.2. Die Siliciumoberfläche

Einkristallines Silicium zeigt eine Diamantstruktur, in welcher die Atome  $sp^3$ -hybridisiert sind und eine tetraedrische Anordnung besitzen (vergl. Abb. 2.1). An der Oberfläche ist diese Anordnung auf Grund fehlender Bindungspartner jedoch nicht zu realisieren. Die Oberflächenatome besitzen freie Valenzen, so genannten *dangling bonds* [YAT95]. Da dies für die Oberflächenatome einen energetisch ungünstigen Zustand darstellt, findet eine Rekonstruktion der Oberfläche statt. Diese wurde erstmals von Schlier et al. im Jahre 1959 mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy elektron diffraction, LEED*) beobachtet [SCH59]. Die Anzahl der *dangling bonds* sowie die daraus resultierende Rekonstruktion der Oberfläche hängt von der Orientierung der Kristallebenen ab.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit kamen standardmäßig Si (100)-Wafer zum Einsatz. Durch die Bildung von Si-Si-Dimeren auf einer adsorbatfreien (reinen) Si (100)-Oberfläche wird die Anzahl der freien Valenzen an der Oberfläche um einen Faktor zwei reduziert, der daraus resultierende Energiegewinn ist die treibende Kraft dieser Rekonstruktion. Hierbei bilden jeweils zwei benachbarte Atome je eine ( $\sigma$ - und eine  $\pi$ -) Bindung aus, was zur Bildung von parallel ausgerichteten Dimeren führt. Es entsteht demnach eine Oberfläche mit einer (2 x 1)-Rekonstruktion (Abb. 2.2). Man könnte behaupten, es handle sich hierbei formal um eine Doppelbindung. Die Bindungslänge von 2.2 - 2.4 Å [KRÜ95], [OVE97] unterscheidet sich jedoch nur geringfügig von der einer Si-Si-Einfachbindung im Festkörperinneren ( $bulk = 2.35$  Å). Daher kann die Bindungssituation besser als eine partielle Doppelbindung beschrieben werden [BUR02].

Over et al. beobachteten in ihren Untersuchungen eine Verkipfung der Dimere um einen Winkel von ungefähr 19°, wie es in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist. Sie führten diese auf eine Reduzierung der mechanischen Spannung zurück [OVE97].

Krüger et al. stellten *ab initio* Rechnungen vor, in denen aus der Verkipfung ein Energiegewinn von ca. 0.14 eV pro Dimer resultiert [KRÜ95]. Diese Verzerrung, ist somit nicht nur auf sterische sondern auch auf energetische Gründe zurückzuführen und mit dem Jahn-Teller-Effekt vergleichbar.<sup>2</sup>

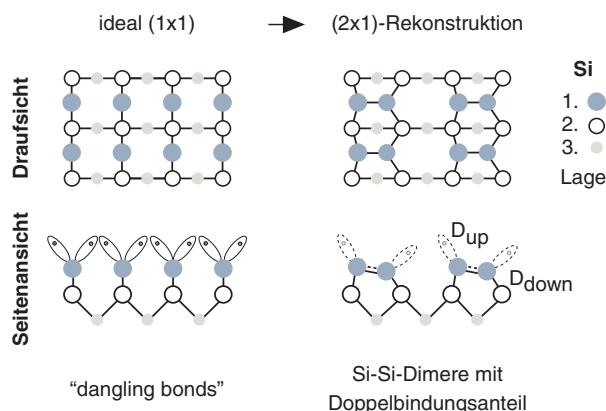


Abb. 2.2.: Vereinfachte Darstellung der (2x1)-Rekonstruktion einer Si(100)-Oberfläche. Gezeichnet nach [DÜR06].

Die Si-Si-Dimere sind auf der Oberfläche entlang paralleler Reihen alternierend verkippt angeordnet, sie werden als *buckling dimers* bezeichnet [YAT95]. Diese Rekonstruktion folgt einer  $c(4 \times 2)$ -Symmetrie, wie sie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt ist. Die Energiedifferenz zur symmetrischen Dimer-Struktur ist jedoch so klein (ca. 0.14 eV pro Dimer [KRÜ95]), dass bei Raumtemperatur bzw. Temperaturen oberhalb von 200 K ein schneller Wechsel der Dimere zwischen den beiden möglichen Orientierungen stattfindet [SHK95]. Bei tiefen Temperaturen kann hingegen mittels STM eine  $c(4 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche mit asymmetrischen Dimeren beobachtet werden [YAT95].

Es bleibt jedoch anzumerken, dass die einzelnen Si-Atome in den Dimeren unterschiedlicher Natur sind. Das obere Si-Atom im verzernten Dimer, bezeichnet als „*D<sub>up</sub>*“ (vgl. Abb. 2.2, Abb. 2.3), besitzt einen höheren s-Charakter, und annähernd eine  $sp^3$ -Hybridisierung. Das untere Si-Atom im Dimer „*D<sub>dow</sub>*“ besitzt einen höheren p-Charakter, dies entspricht eher einer  $sp^2$ -Hybridisierung.

<sup>2</sup> Das Jahn-Teller-Theorem besagt: Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie auf [JAH37].

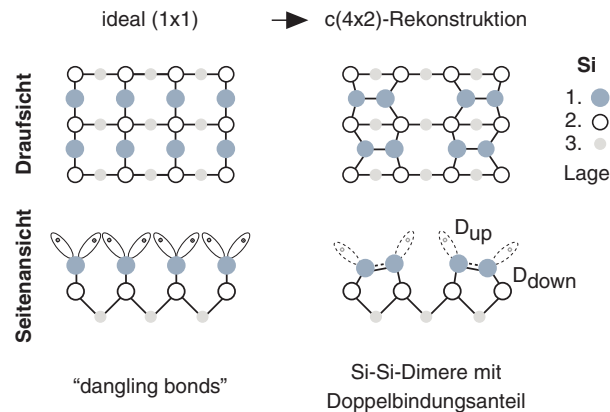


Abb. 2.3.: Vereinfachte Darstellung der c(4x2)-Rekonstruktion einer Si(100)-Oberfläche. Gezeichnet nach [DÜR06].

Die freien *dangling bonds* der Siliciumoberfläche machen diese zu einer hoch reaktiven Oberfläche. Stellt man beispielsweise atomaren Wasserstoff einer solchen Oberfläche als Reaktionspartner zur Verfügung so bildet sich die weitaus weniger reaktive Wasserstoff-terminierte Siliciumoberfläche. Im folgenden soll ausführlich auf diese eingegangen werden.

### 2.1.3. H-terminierte Siliciumsubstrate

Die Wasserstoff-terminierte (H-terminierte) Siliciumoberfläche ist für eine Vielzahl von Anwendungen von besonderem Interesse und daher seit langem Gegenstand intensiver Forschung [OUR99], [DÜR06], [MAY06]. Da atomarer Wasserstoff das denkbar einfachste Adsorbat darstellt, fungiert das System Silicium-Wasserstoff als Modellsystem, um Chemisorptionsprozesse komplexerer Adsorbate zu verstehen und zu erklären. Ebenso besitzt die H-terminierte Siliciumoberfläche große technische Bedeutung bei der Herstellung epitaktischer Schichten mittels CVD (chemical vapor deposition) sowie in der Halbleiterindustrie bei der Erzeugung immer kleiner werdender Transistoren [OUR99].

Es ist beachtlich, dass allein die Adsorption eines so einfachen Adsorbats wie des Wasserstoffs an eine Siliciumoberfläche so weitreichende Änderungen in den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Oberfläche zur Folge hat. Zum Einen erzeugt der adsorbierte Wasserstoff eine Art Passivierung der Oberfläche,

resultierend in einer im Vergleich zur reinen Siliciumoberfläche geringeren Reaktivität.<sup>3</sup> Zum anderen ändert sich durch die Absättigung der freien Valenzen auf der reinen Siliciumoberfläche die elektrische Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit einer reinen Siliciumoberfläche ist sehr viel geringer als die der H-terminierten Siliciumoberfläche.<sup>4</sup>

### Präparation im Ultrahochvakuum (UHV)

Die H-Terminierung der Si(100)-Oberfläche kann im Ultrahochvakuum durch die Adsorption atomaren Wasserstoffs auf der reinen Siliciumoberfläche erfolgen. Dieser atomare Wasserstoff kann durch die Dissoziation von molekularem Wasserstoff an einem heißen Wolframfilament erzeugt werden. Abhängig von der Substrattemperatur und dem Angebot an atomarem Wasserstoff können dabei verschiedene Hydridstrukturen auf der Oberfläche erzeugt werden. Entweder die Si-H-Monohydrid Struktur (Si(100)-2x1-H), die Si-H-Dihydrid (Si(100)-1x1-H) (Abb. 2.4 a-c) oder die (3x1)-Struktur (Si(100)-3x1-H). Diese drei unterschiedlichen Hydrid-Spezies sind in Abb. 2.4 a) bis c) schematisch dargestellt [OUR99].

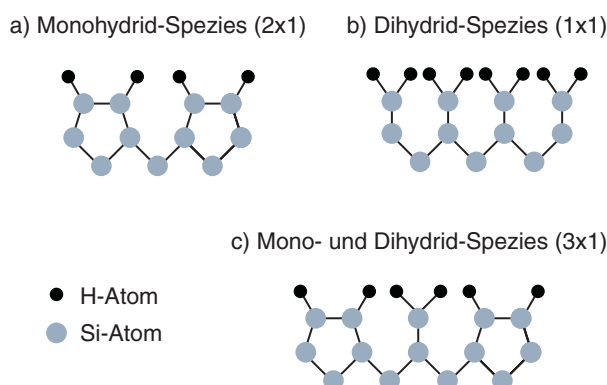


Abb. 2.4.: Schematische Darstellung der verschiedenen Hydrid-Spezies auf einer H-terminierten Si(100)-Oberfläche. Gezeichnet nach [DOR96].

Durch die Wasserstoffadsorption werden die freien Valenzen (s. Kapitel 2.1.2) der (2x1)-rekonstruierten Si(100)-Oberfläche mit Wasserstoff abgesättigt. Wie zuvor erwähnt hängt die gebildete Hydridstruktur stark von der Temperatur der Substratoberfläche während der Adsorption ab. Bei Substrattemperaturen um 630 K

<sup>3</sup> Die Geschwindigkeit der Oxidation durch molekularen Sauerstoff wird durch eine H-Terminierung im Vergleich zu einer reinen Si(100)-Oberfläche um den Faktor  $10^{10}$  bis  $10^{12}$  verzögert [WES94]

<sup>4</sup> Beim Diamant, welcher die gleiche Gitterstruktur wie Silicium besitzt, ist die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit noch sehr viel drastischer. So ist die H-terminierte Diamantoberfläche ein Halbleiter, wohingegen eine reine Diamantoberfläche eine Nichtleiter ist.



kommt es bei der Adsorption von atomarem Wasserstoff zur Ausbildung der Si-H-Monohydrid Struktur (Si(100)-2x1-H, Abb. 2.4 a), welche wiederum einer (2x1)-Oberflächenstruktur entspricht, wie es ebenfalls bei der adsorbatfreien Si(100)-Oberfläche der Fall ist. Bei niedrigeren Temperaturen im Bereich um 210 K bildet sich das Si-H-Dihydrid (Si(100)-1x1-H, Abb. 2.4 b) mit einer (1x1)-Struktur aus [YAT95], [OUR99]. Hierbei werden neben der Absättigung der *dangling bonds* zusätzlich die Si-Si-Dimer-Bindungen aufgebrochen, wodurch neue freie Valenzen entstehen, an denen ebenfalls Wasserstoff gebunden wird. So werden alle freien Valenzen der Si-Oberflächenatome mit Wasserstoff gesättigt.<sup>5</sup> Zu den beiden Hydrid-Spezies wurde bei Temperaturen um  $380 \pm 20\text{K}$  zusätzlich die Ausbildung einer weiteren wohl definierten H-terminierten Si(100)-Oberfläche beobachtet. Die so genannte (3x1)-Struktur (Si(100)-3x1-H, Abb. 2.4 c). Sie besteht formal aus alternierenden Reihen der Mono- und Dihydrid-Spezies und scheint den Übergang von der (1x1)-Dihydrid- zur (2x1)-Monohydrid-Struktur darzustellen [OUR99].

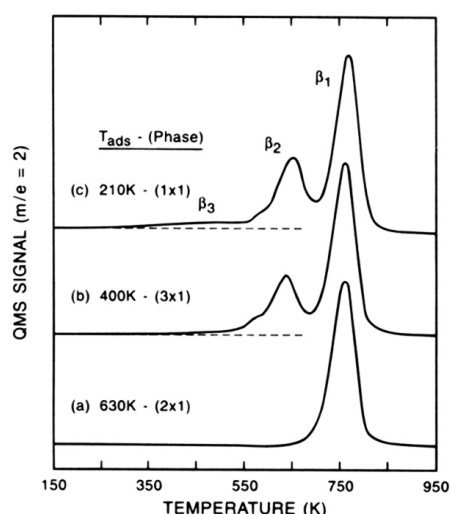


Abb. 2.5.: Thermodesorptionsspektrum der Wasserstoffdesorption von der Si(100)-Oberfläche [CHE91], [YAT95]. Die Aufheizrate betrug  $1.7\text{ K s}^{-1}$ , nachdem der Kristall zuvor auf 130 K runter gekühlt wurde.

Betrachtet man nun das Thermodesorptions-Spektrum (TD-Spektrum, TDS) (Abb. 2.5) des Wasserstoffs von einer Si(100)-Oberfläche, so werden die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs in den drei verschiedenen Hydridstrukturen

<sup>5</sup> Die Existenz der in zahlreichen Arbeiten beschriebenen Si(100)-1x1-H-Dihydrid-Phase wird noch kontrovers diskutiert. Der Abstand der Wasserstoffatome zweier benachbarter Si-Atome ist kleiner als dessen 2-facher van-der-Waals-Radius. Die Bildung dieser Phase sollte auf Grund der sterischen Hinderung energetisch ungünstig sein [BAL05], [KOL07].

deutlich. Für die Wasserstoffdesorption aus der Si(100)-1x1-H-Dihydrid-Struktur, werden zwei große ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -Peak) und ein vergleichsweise kleiner Desorptionspeak ( $\beta_3$ -Peak) beobachtet (Abb. 2.5 c). Gates et al. sowie Yates et al. ordneten diesen kleinen, recht breiten Peak bei ca. 450 K der Desorption von einer kleinen Menge einer SiH<sub>3</sub>- (Trihydrid)-Spezies zu [GAT89], [YAT95]. Die Desorption bei ca. 650 K ( $\beta_2$ -Peak) geht mit der Umwandlung der Dihydrid-Spezies in die Monohydrid-Spezies einher. Der noch auf der Oberfläche verbleibende Wasserstoff desorbiert anschließend bei ca. 760 K ( $\beta_1$ -Peak). Folglich zeigt das TD-Spektrum der (2x1)-Monohydrid-Struktur nur den  $\beta_1$ -Peak bei 760 K. Im TD-Spektrum der (3x1)-Struktur treten wie zuvor bei der (1x1)-Dihydrid-Struktur der  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Peak auf. Der  $\beta_2$ -Peak ist jedoch wie zu erwarten weniger ausgeprägt, dieses resultiert aus der geringeren Oberflächenbelegung der Dihydrid-Spezies in der (3x1)-Struktur. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 800 K kann von einer vollständigen Desorption des Wasserstoffs ausgegangen werden [YAT95].

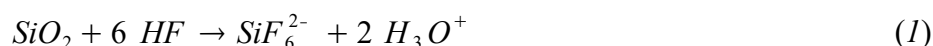
Die Desorption des molekularen Wasserstoffs von der Siliciooberfläche aus einer Si(100)-1x1-H-Dihydrid-Spezies folgt einer Kinetik zweiter Ordnung. STM-Untersuchungen sowie Modellrechnungen legen nahe, dass dies durch Rekombination zweier geminaler Wasserstoffatome geschieht, d.h. die beiden Wasserstoffatome waren zuvor am selben Siliciumatom lokalisiert. Dadurch bleiben zwei *dangling bonds* an diesem Si-Atom zurück. Durch Diffusion eines Wasserstoffatoms aus der benachbarten Si-Dihydrid-Spezies wird die Monohydrid-Spezies gebildet. Die Aktivierungsenergie für die Desorption von molekularem Wasserstoff aus der Si(100)-1x1-H-Dihydridspezies liegt bei etwa 190 kJ/mol, was dem  $\beta_2$ -Peak im TD-Spektrum entspricht [FLO93], [OUR99].

Die Desorption von molekularem Wasserstoff aus der Si(100)-2x1-H-Monohydrid-Struktur folgt hingegen einer Kinetik erster Ordnung. Diese kann durch eine konzertierte Abspaltung zweier Wasserstoffatome, welche jeweils an einem der beiden Siliciumatome eines Si-Dimers lokalisiert sind, erklärt werden (vgl. Abb. 2.4). Für diesen Prozess konnte die Aktivierungsenergie von  $240 \pm 10$  kJ/mol bestimmt werden [WIS91], [HÖF92], [OKA94], welche dem  $\beta_1$ -Peak im TD-Spektrum zugeordnet werden kann [OUR99].

### **Nasschemische Präparation**

Neben der experimentell aufwändigen Präparation der H-terminierten Oberfläche im Ultrahochvakuum kann diese auch durch eine nasschemische Behandlung mit einer wässrigen Flusssäurelösung präpariert werden [CHA91], [MOR96], [PLU00]. Im Gegensatz zur Präparation im Ultrahochvakuum besticht das nasschemische Verfahren

durch seine Einfachheit und ist zudem an Luft problemlos durchzuführen. Die an Luft grundsätzlich vorhandene natürliche Oxidschicht wird hierbei durch die Flusssäure entfernt. Die Reaktion kann vereinfacht durch folgende Bruttogleichung beschrieben werden:



Hierdurch lassen sich sowohl native als auch thermisch erzeugte Oxidschichten entfernen. Sobald das bulk-Material des Siliciums jedoch erreicht ist, stoppt der isotrope Ätzprozess und es bleibt eine H-terminierte Oberfläche zurück (s. Kapite 3.4). Anders als bei den im Ultrahochvakuum präparierten H-terminierten Oberflächen, welche über lange Jahre im Mittelpunkt intensiver Forschung standen und somit gut bekannt sind, sind die mechanistischen Vorgänge bei der nasschemischen Präparation nach wie vor nicht eindeutig geklärt. Zum einen ist nicht genau bekannt, inwieweit eine Fluor-Terminierung (F-Terminierung) der Oberfläche stattfindet und zum anderen, ob oder in welchem Maße vorhandene Silanolgruppen die H-Terminierung beeinträchtigen [CER95]. Vereinfacht kann allerdings davon ausgegangen werden, dass das isotrope Ätzen mit Flusssäure eine H-terminierte Siliciooberfläche mit einem geringen Anteil einer F-Terminierung hinterlässt [NIW94]. Im anschließenden Spülprozess mit entionisiertem Wasser findet jedoch ein Austausch des Fluors der Si-F-Gruppen gegen H-Atome mit der Bildung neuer Si-H-Gruppen statt, wodurch die H-Terminierung komplettiert wird.

Durch beide Präparationsmethoden der H-Terminierung, sowohl der nasschemischen als auch der im Ultrahochvakuum, wird eine chemische Passivierung der Si-Oberfläche erreicht. In beiden Fällen ist die Reduzierung der Reaktivität auf die Absättigung der *dangling bonds* mit Wasserstoff zurückzuführen. So wird beispielsweise die Oxidation durch molekularen Sauerstoff im Vergleich zu einer adsorbatfreien Si(100)-Oberfläche um den Faktor  $10^{10}$  bis  $10^{12}$  verzögert [WES94]. Damit ist die H-terminierte Oberfläche bei Raumtemperatur an Luft für einen begrenzten Zeitraum stabil [HER01].<sup>6</sup>

---

6 Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente war eine Stabilität von einigen Stunden ausreichend.

## 2.2. Selbstorganisierende Monoschichten

### 2.2.1. Allgemeines

Die Bildung selbstorganisierender organischer Monoschichten erfolgt nach dem Prinzip des *self-assembly* durch spontane Adsorption amphiphiler organischer Moleküle auf einem geeigneten Trägersubstrat unter der Bildung einer geordneten Struktur [ULM91], [SCHR00]. Diese so genannten selbstorganisierenden Monoschichten (SAMs, *self assembled monolayers*) stellen eine weitere einfache Möglichkeit dar, die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Oberfläche wie die des Siliciums zu modifizieren.

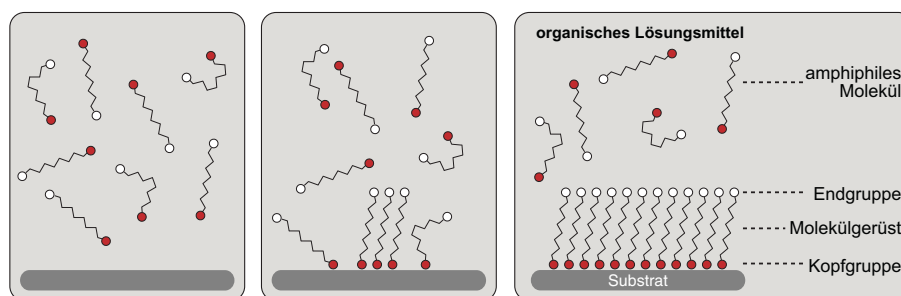


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung der Bildung einer selbstorganisierenden Monoschicht (SAM) nach dem Prinzip des *self-assembly*.

Diese amphiphilen Moleküle enthalten bezüglich ihrer Funktion als Bausteine einer SAM drei funktionelle Einheiten nämlich die Kopfgruppe, den Mittelteil und die Endgruppe (Abb. 2.6) [SCHR00], [ULM91]. Über die Kopfgruppe binden sie an die Substratoberfläche. Bei dieser Bindung handelt es sich meist um eine feste Chemisorption über kovalente Bindungen. Der Mittelteil, das Molekülgerüst des amphiphilen Moleküls ist im einfachsten Fall eine Alkylkette. Zwischen den Ketten der einzelnen Moleküle wirken schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Diese sorgen dafür, dass sich eine weitgehend geordnete, dicht gepackte Struktur ausbilden kann. Bei steigenden Bedeckungsgraden spielen diese Kräfte eine große Rolle für die Physisorption von weiteren Molekülen, noch bevor eine chemische Bindung der Kopfgruppe an das Substrat stattfindet. Zudem bestimmen sie den Neigungswinkel des Molekülgerüsts in der Monoschicht selbst. Die Endgruppe bestimmt maßgeblich die Eigenschaften der beschichteten Oberfläche, beispielsweise das Benetzungsverhalten oder die Haftreibung. Sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften einer Monoschicht

lassen sich jedoch auch nach ihrer Ausbildung noch durch verschiedene Funktionalisierungen wie beispielsweise einer radikalischen Bromierung ändern [SCHR00], [LOV05], [DAH07].

Dahlhaus et al. stellten Arbeiten vor, in denen sie eine nachträglich funktionalisierten SAM zur selektiven Anbindung von Gold-Nanopartikeln verwendeten.<sup>7</sup> Ein Beispiel aus diesen Arbeiten ist in Abb. 2.7 dargestellt. Hierbei wurden Streifen von organischen Monoschichten mit Breiten zwischen 80 nm und 200 nm präpariert. Diese wurden anschließend in drei verschiedenen Schritten funktionalisiert, wodurch es dann ermöglicht wurde, einzelne Ketten von Gold-Nanopartikeln selektiv anzubinden [DAH06], [HAR07], [DAH07].

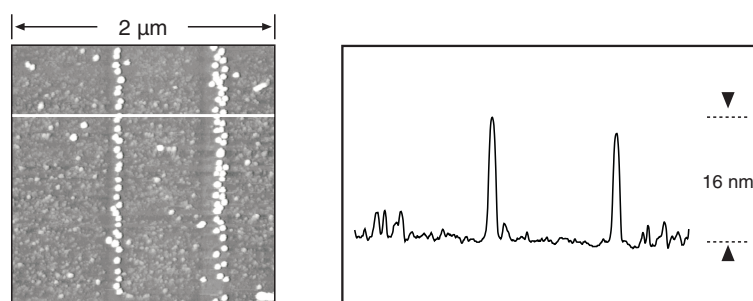


Abb. 2.7.: AFM-Aufnahmen einer zweidimensional strukturierten aminofunktionalisierten ODS-Monoschichten an der selektiv Gold-Nanopartikel angebunden wurden. Ebenfalls abgebildet ist das korrespondierende Höhenprofil der im AFM-Bild markierten Position [DAH06], [HAR07].

Zu den wohl bekanntesten und meist verbreiteten SAM-Substrat-Systemen gehören jedoch Alkanthiole auf Goldoberflächen sowie die in dieser Arbeit verwendeten Alkylsiloxane auf oxidierten Siliciumoberflächen.

### 2.2.2. ODS-Monoschichten

Auf Siliciumoxidoberflächen bilden sich aus einer Lösung von Octadecyltrichlorsilan (OTS) organische Monoschichten. Zur Adsorption an die Oberfläche ist eine hydrophile Substratoberfläche mit einer Mindestdichte von Silanolgruppen erforderlich [ZHU87]. Diese lässt sich durch Behandlung der Substrate mit einer heißen Mischung von 30%igem Wasserstoffperoxid und konzentrierter Schwefelsäure im Massenverhältnis 1:3

<sup>7</sup> In diesem Fall citratstabilisierte Gold-Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 16 nm. Nähere Details hierzu siehe Dahlhaus et al. [DAH07].

erzeugen [ZHU87]. Diese Caroschen Säure enthält die hoch reaktive Peroxomonoschwefelsäure.<sup>8</sup> Die Bildung der Peroxomonoschwefelsäure kann durch folgende Bruttogleichung beschrieben werden:



Für die Bildung der Octadecylsiloxan-Monoschicht (ODS-Monoschicht) wird ein Reaktionsmechanismus (s. Abb. 2.8) angenommen, bei der die OTS-Moleküle zunächst hydrolysieren und so Silanole bilden [SIL91]. Das hierfür erforderliche Wasser kann sowohl im Lösungsmittel enthalten sein, als auch der Lösung beigemischt werden [VAL98], [WAN03], [BAL01], [BAU03b]. Für die Hydrolyse kann ebenfalls eine physisorbierte Wasserschicht auf den Proben selbst verantwortlich sein [FOI03]. Des Weiteren ist bekannt, dass die Silanole zunächst hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte an die Substratoberfläche gebunden sind [WAN03]. Erst im Laufe der Zeit erfolgt eine Polykondensation, bei der sich ein kovalent gebundenes Polysiloxan-Netzwerk ausbildet, welches die organische Schicht fest mit der Oberfläche verbindet [TRI95], [SUN00]. Abhängig vom Wassergehalt des Lösungsmittels kann die Polykondensation auch in der Lösung stattfinden, bei der sich ODS-Agglomerate bilden, die dann wiederum auf dem Substrat adsorbieren können [BUN00], [BAU03b].

Als zusätzliche Besonderheit sind bei der Bildung der ODS-Schicht unterschiedliche Wachstumsmodi möglich [RIC98], [BAU03b]: Zum einen können die Moleküle zunächst statistisch verteilt auf der Oberfläche adsorbieren. Mit steigender Dichte der Moleküle richten sich die Alkylketten dann mehr und mehr auf, bis eine vollständige Monoschicht vorhanden ist. Diese Art des Wachstums der Monoschicht wird als homogenes Schichtwachstum bezeichnet. Zum anderen können die Moleküle dicht gepackte Domänen bilden. Dabei wird die Monoschicht in Form von Inseln gebildet. In diesem Fall spricht man von einem sogenannten Inselwachstum der Monoschicht. Die Moleküle adsorbieren im Verlauf der Schichtbildung dann bevorzugt an den Inselrändern, die so immer größer werden und sich schließlich zu einer vollständigen Schicht vereinen [BAU03a], [BAU03b].

---

<sup>8</sup> Aufgrund ihrer sehr starken oxidierenden Wirkung sowie ihrer hohen Reaktivität gegenüber organischen Verbindungen wird die Caroschen Säure auch als Piranha-Lösung bezeichnet.

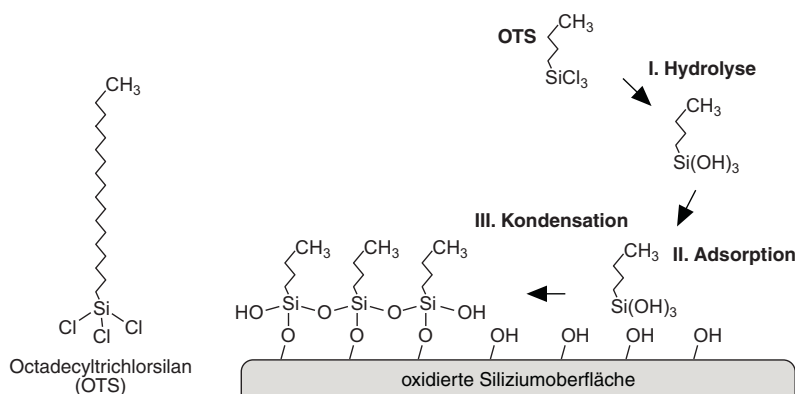


Abb. 2.8.: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der ODS-Monoschichtbildung.

Welcher Wachstumsmodus überwiegt, hängt insbesondere von der Temperatur [PAR94] und dem Wassergehalt der Beschichtungslösung [VAL98], [WAN03] ab. Bei Temperaturen unter 10° C überwiegt das Inselwachstum. Bei Temperaturen über 28° C dominiert das homogene Schichtwachstum. Bei mittleren Temperaturen kann die ODS-Schicht in Form von Inseln aufwachsen, zwischen denen eine homogene Schicht vorliegt [CAR98].

Die Abb. 2.9 zeigt eine typische Sequenz von AFM-Aufnahmen, in der das Wachstum der Inseln mit zunehmender Beschichtungszeit deutlich zu erkennen ist. Die Höhe der letztendlich gebildeten ODS-Monoschicht beträgt abhängig von der Präparation der Proben 1.5 – 2.5 nm [BAL01], [BAU03b]. Die theoretische Länge eines OTS-Moleküls in der all-*trans*-Konformation beträgt 2.6 nm. Hieraus kann man schließen, dass die Moleküle in der Schicht entweder eine mehr oder weniger starke Neigung zur Oberflächennormalen oder eine abweichende Konformation besitzen. Neben den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen bei der Herstellung der Monoschichten, können jedoch auch die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Charakterisierungsmethoden zu relativ großen Schwankungen in der absoluten Höhenmessung führen.

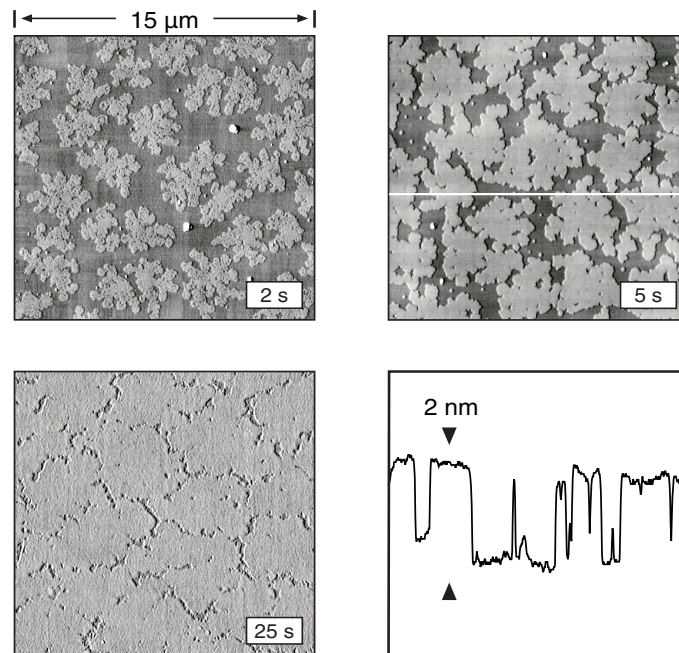


Abb. 2.9.: AFM-Aufnahmen von ODS-Monoschichten auf oxidiertem Silicium nach verschiedenen Beschichtungszeiten in 2.5 mM OTS bei  $\sim 2^\circ\text{C}$ , sowie das korrespondierende Höhenprofil an der gekennzeichneten Position [BAU03b].

### 2.3. Laserstrukturierung

Zur Erzeugung mikro- und nanostrukturierter Adsorbatschichten wurden bis heute eine Vielzahl verschiedener Strukturierungsverfahren verwendet. Darunter befinden sich parallele Methoden wie die Photolithographie [HUA94] oder der zu den softlithographischen Verfahren zählende Mikrokontaktdruck [XIA98] sowie die sequenziellen Methoden der Rastersondenlithographie [KRÄ03] oder der Elektronenstrahllithographie [LER95], [MEN03]. Neben diesen etablierten Strukturierungsverfahren bietet die Laserstrukturierung, als ein sequenzielles photolithographisches Verfahren, eine hoch leistungsfähige Methode strukturierte Adsorbatschichten zu erzeugen [BAL05], [HAR06].

Im folgenden Kapitel soll auf die mit einer Laser induzierte zweidimensionale Strukturierung einer Adsorbatschicht auf einem Trägersubstrat, speziell Silicium eingegangen werden. Grundlage der hier betrachteten Laserstrukturierung ist die Erzeugung sehr hoher Leistungsdichte auf räumlich sehr eng begrenzten Bereichen der



Substratoberfläche bzw. in einer Adsorbatschicht auf der Substratoberfläche, wobei diese lokal zersetzt oder desorbiert wird.

Ein maßgeblicher Vorteil der Verwendung von Laserlicht liegt insbesondere in der niedrigen Divergenz des Lichtes, diese ermöglicht es, mit einem geringem optischen Aufwand eine sehr gute Fokussierung des Laserstrahls zu erreichen. Eine weitere überaus wichtige Eigenschaft des Laserlichts ist seine Monochromatizität. Dank dieser spielt die chromatische Aberration der verwendeten Optiken keine Rolle.<sup>9</sup>

Bei der hier vorgestellten laserinduzierten Strukturierungsmethode befindet sich die Substratoberfläche im Brennpunkt bzw. in der fokalen Ebene eines fokussierenden optischen Bauteils wie einer Linse oder eines Objektivs (Abb. 2.10).

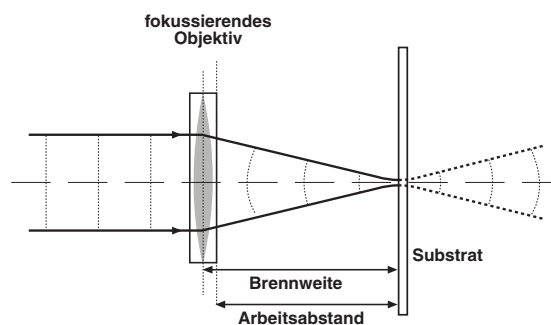


Abb. 2.10.: Schematische Darstellung der Fokussierung eines Laserstrahls auf eine Substratoberfläche. Zeichnung nach [KLI06].

### 2.3.1. Das photothermische Modell

Die Ergebnisse aus den Arbeiten von Balgar et al., die im Folgenden betrachtet werden (s. Kapitel 2.3.3 und 2.3.4), deuten alle samt darauf hin, dass der Laserstrukturierung ein photothermischer Prozess zugrunde liegt [BAL05]. Hierbei führt die lokale Temperaturerhöhung des Substrates zu einer Reaktion in der Adsorbatschicht. Bei Prozessen, die einem photothermischen Mechanismus folgen, ist die räumliche Temperaturverteilung an der Oberfläche des Substrats von besonderem Interesse. Da ortsaufgelöste Temperaturmessungen auf einer Längenskala im Mikro- und Submikrometerbereich jedoch sehr aufwändig und schwierig sind, werden die Temperaturverteilungen gewöhnlich nicht experimentell bestimmt sondern berechnet [BÄU00],

<sup>9</sup> Die chromatische Aberration beschreibt den Abbildungsfehler eines Objektivs. Dieser Fehler entsteht, wenn Licht unterschiedlicher Wellenlänge von einer Linse unterschiedlich gebrochen wird und somit nicht auf den selben Punkt fokussiert wird.

[KUB03], [BAL05], [HAR06]. Dieses kann für einen Laser mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung sowie Kontaktzeiten im Milli- und Mikrosekundenbereich auf Grundlage der jeweiligen Wärmeleitungsgleichung erfolgen [BÄU00]. Balgar et al. adaptierten eine in der Literatur diskutierte analytische Lösung der zugrunde liegenden Wärmeleitungsgleichung [POA82], wobei sie die speziellen physikalischen und optischen Eigenschaften des Siliciumsubstrats berücksichtigten [BAL05], [HAR06].

Da die Berechnung der Temperaturverteilung an der Substratoberfläche für photothermisch induzierte Prozesse von essentieller Bedeutung ist, soll im Folgenden auf die analytische Lösung der Wärmeleitungsgleichung eingegangen werden. Balgar et al. stellten einige spezielle Annahmen basierend auf ihren Experimenten (s. Kapitel 2.3.3 und 2.3.4) zur Ermittlung des resultierenden Temperaturprofils auf. So wird davon ausgegangen, dass sich auf der Oberfläche des Siliciumsubstrates ein stationäres Temperaturprofil ausbildet. Reflektionsmessungen zeigten zudem, dass die Absorption des Laserlichts in der Adsorbatschicht (Wasserstoff/SAM) sowie in der nativen Oxidschicht vernachlässigbar gering ist. Dies bedeutet, dass der insgesamt reflektierte Anteil des Laserlichts weder durch die native Oxidschicht noch durch die organische Monoschicht verändert wird. Aufgrund der geringen Absorptivität sowie der geringen Schichtdicke ist davon auszugehen, dass die nicht reflektierte Strahlung diese Schichten ungehindert passiert, im Silicium absorbiert und dort vollständig in Wärme umgewandelt wird [HAR06]. Des Weiteren kann die Wärmeabfuhr in die Umgebung vernachlässigt werden [REA71], da die aufgeheizte Fläche im Allgemeinen der Abmessung des Laserspots entspricht [POA82]. Durch einige theoretische Überlegungen kann davon ausgegangen werden, dass außer der über die Laserstrahlung lokal generierten Wärme und der dreidimensionalen Wärmeleitung im Substrat keine weiteren Wärmequellen und -senken<sup>10</sup> berücksichtigt werden müssen. Somit kann die Temperaturverteilung durch folgende Wärmeleitungsgleichung (3) beschrieben werden [BÄU00], [POA82]:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \alpha_A I \quad (3)$$

Hierbei sind  $\rho$  die Dichte,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität des Siliciums und  $\kappa$  dessen spezifische Wärmeleitfähigkeit. Der Quellterm für die Lasereinstrahlung besteht aus dem Absorptionskoeffizient  $\alpha_A$  und der Laserintensität  $I$ . Berechnungen ergaben, dass sich bei einem Spotdurchmesser von 2.5  $\mu\text{m}$ , wie in den Experimenten von Balgar et al. ein stationäres Temperaturprofil nach einer Zeit von weniger als 100 ns einstellt

---

<sup>10</sup> Wärmesenken oder Wärmequellen wären beispielsweise der Wärmefluss in die Umgebung, die thermische Zersetzung einer Adsorbatschicht oder die zum Schmelzen und bei der Oxidation des Substrats erforderliche bzw. freigesetzte Energie.

[POA82], [EHR89], [HAR06]. Im Gegensatz dazu nimmt die Kontaktzeit<sup>11</sup>  $\tau_l$  bei den hier erreichten Schreibgeschwindigkeiten<sup>12</sup> Werte zwischen 0.1 ms und 25 ms an. Die Zeit, die benötigt wird, um das Substrat aufzuheizen und dann wieder abzukühlen, kann somit vernachlässigt werden. Dies begründet die Annahme eines stationären Temperaturprofils, für die von Balgar et al. verwendeten Schreibgeschwindigkeiten während der Strukturierungsexperimente. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass die Absorption der Strahlung bei einer Wellenlänge von 514 nm weitgehend im oberflächennahen Bereich stattfindet. So liegt die Eindringtiefe bei Temperaturen über 1000 K unterhalb von 0.2  $\mu\text{m}$  [HUL99].

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen kann nun die Differentialgleichung (3) analytisch gelöst und so die Temperaturverteilung an der Oberfläche berechnet werden [BÄU00], [POA82]. Vernachlässigt man zudem die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit sowie der Reflektivität, so kann der lokale Temperaturanstieg  $\Delta T(r)$  bei der Verwendung eines Laserstrahls mit gaußförmigen Intensitätsprofil unter senkrechtem Einfall wie folgt berechnet werden:

$$\Delta T(r) = \Delta T_{\max} I_0 \left( \left( \frac{r}{\omega_{2e}} \right)^2 \right) \exp \left( - \left( \frac{r}{\omega_{2e}} \right)^2 \right) \quad (4)$$

Die Gleichung (4) beschreibt die radiale Temperaturerhöhung im Laserspot. Dabei entspricht  $r$  dem radialen Abstand zur Mitte des Laserspots,  $\Delta T_{\max}$  bezeichnet den maximalen Temperaturanstieg und  $I_0(x)$  die modifizierte Besselfunktion nullter Ordnung.  $\omega_{2e}$  ist dabei der Laserspotradius (bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e^2$ ). Der maximale Temperaturanstieg  $\Delta T_{\max}$  ist proportional zur Laserleistung  $P$  und ist gegeben durch:

$$\Delta T_{\max} = \frac{P(1-R)}{\sqrt{2\pi\kappa\omega_{2e}}} \quad (5)$$

$P$  bezeichnet hierbei die einfallende Laserleistung und  $R$  die Reflektivität des Siliciumsubstrats. Die Gleichung (4) wird allgemein verwendet, um die Temperaturverteilung auf metallischen Substraten zu berechnen. Im Gegensatz zu metallischen Substraten sind die Wärmeleitfähigkeit und die Reflektivität hier jedoch stark temperaturabhängig. Einen

11 Die Kontaktzeit entspricht dem Zeitraum, den der Laserspot benötigt, um über einen Punkt auf der Oberfläche hinweg bewegt zu werden. Die Kontaktzeit ergibt sich hier aus dem Laserspotradius  $w_{2e}$  (bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e$ ) und der Schreibgeschwindigkeit  $v$ :  $\tau_l = 2 \cdot w_{2e} / v$

12 Als Schreibgeschwindigkeit wird die Geschwindigkeit bezeichnet mit der der Laserspot über die Probenoberfläche bewegt wird.

gravierenden Einfluss auf die Temperaturverteilung besitzt die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , die bei hohen Temperaturen stark abnimmt. Die radiale Temperaturverteilung wird deshalb durch folgende Korrektur angepasst [BÄU00], [POA82]:

$$T(r) = T_0 + (T_0 - T_k) \exp\left(\frac{\Theta(r)}{T_0 - T_k}\right) \quad (6)$$

Hierbei entspricht  $\Theta(r)$  dem mittels Gleichung (4) bestimmten linearisierten Temperaturanstieg  $\Delta T(r)$ .  $T_0$  gibt die Grundtemperatur des Substrats, hier 300 K wieder und  $T_k$  beschreibt einen empirischen Fitparameter, der zum Anfitten der experimentellen Daten der temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit verwendet wurde. Der von Balgar et al. verwendete Literaturwert hierfür entspricht  $T_k = 99$  K. Mit den hier aufgeführten Gleichungen (4) bis (6) war es nun möglich, die radialen Temperaturprofile in Abhängigkeit von Laserleistung und Spotdurchmesser zu berechnen. Für ihre Berechnungen verwendeten sie für die Reflektivität  $R$  und der spezifische Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  Werte von  $R = 0.38$  und  $\kappa = 1.5$  W/K·cm. Die den jeweiligen Literaturwerten für eine Substrattemperatur vom 300 K entsprechen [BÄU00].

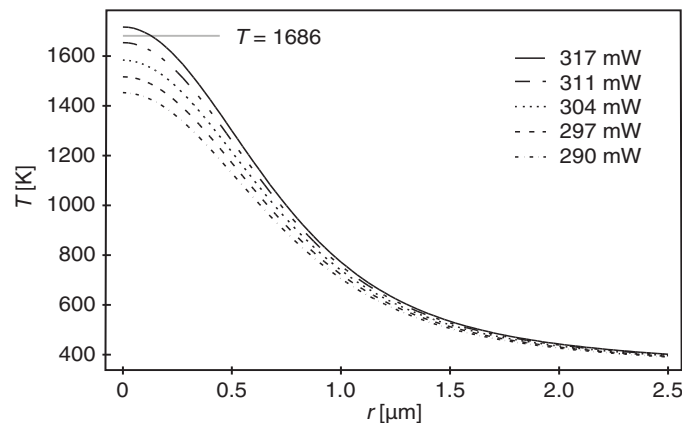


Abb. 2.11: Nach Gleichungen (4) bis (6) berechnete Temperaturprofile für Laserleistungen zwischen 317 mW bis 290 mW. Hier verwendete Parameter:  $w_{2e} = 1.25$   $\mu\text{m}$ ,  $R = 0.38$ ,  $\kappa = 1.5$  W/K·cm,  $T_0 = 300$  K und  $T_k = 99$  K.

Für die in den Arbeiten von Balgar et al. vorgestellten Strukturierungsexperimente wurden typischerweise Laserleistungen zwischen 290 mW und 345 mW verwendet. Die Abb. 2.11 zeigt exemplarisch die berechneten Temperaturprofile für die bei der Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumsubstrate verwendeten Laserleistungen.

Tatsächlich scheinen die berechneten Werte recht gut mit den experimentell erreichten Temperaturen übereinzustimmen. Betrachtet man die Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Substrate in Abb. 2.18 b), so ist deutlich zu erkennen, dass die erzeugten Schmelzlinien einer Breite von ca. 300 nm entsprechen. Am äußeren Rand der Schmelzlinie werden demzufolge Temperaturen erreicht, die im Bereich der Schmelztemperatur des Siliciums ( $T_m 1686 \pm 2 \text{ K}$ ) liegen, und genau dieser Wert ist der entsprechenden Position (für  $r = 150 \text{ }\mu\text{m}$ ) des berechneten Temperaturprofils (Abb. 2.11) zu entnehmen. Typischerweise wurden jedoch für die Strukturierungsexperimente Laserleistungen gewählt, die Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Silicium erzeugten.<sup>13</sup>

### 2.3.2. Analyse der experimentellen Daten

Die von Balgar et al. experimentell beobachteten Abhängigkeiten der Linienbreite von der Laserleistung und der Schreibgeschwindigkeit aus Abb. 2.15 und Abb. 2.19 lassen sich auf der Grundlage eines photothermischen Mechanismus qualitativ folgendermaßen erklären [BAL06]: Die Abnahme der Linienbreite mit sinkender Laserleistung folgt unmittelbar aus der Änderung der Temperaturverteilung an der Substratoberfläche, wie es der Abb. 2.11 zu entnehmen ist. Hingegen ist die Abnahme der Linienbreite bei konstanter Laserleistung aber zunehmender Schreibgeschwindigkeit auf die immer kürzer werdende Reaktionszeit zurückzuführen [HAR06].

---

<sup>13</sup> Das hier aufgestellte Modell gilt streng genommen nur bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Siliciums. Oberhalb dieser ändern sich sowohl die optischen als auch thermischen Eigenschaften des Siliciums so drastisch, dass auf Basis dieses Modells keine hinreichend genaue Rechnung mehr möglich ist.

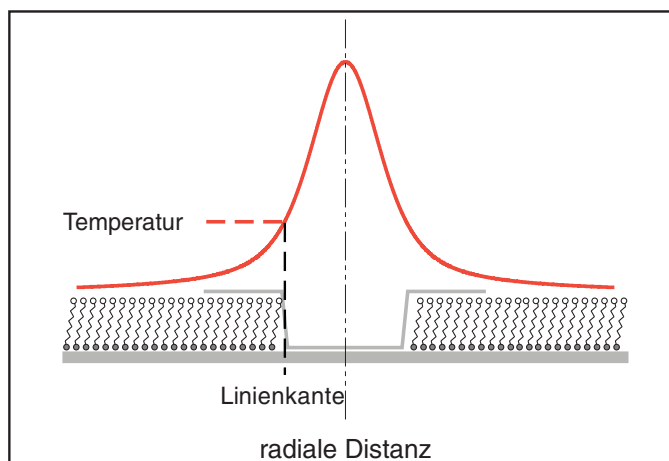


Abb. 2.12: Schematisch Darstellung der Ermittlung der korrespondierenden Temperatur einer erzeugten Struktur (bzw. Linien s. Abb. 2.15 und Abb. 2.19).

Die Reaktionszeit der hier betrachteten Reaktionen entspricht der jeweiligen Kontaktzeit des Lasers, denn die induzierte Reaktion in der Adsorbatschicht beginnt in dem Moment, in dem der Laser einen vorgegebenen Bereich auf der Oberfläche erreicht, und endet zu dem Zeitpunkt, in dem der Laser diesen Bereich wieder verlässt. Im Fall der von Balgar et al. erzeugten Strukturen entspricht die Reaktionszeit und damit auch die Laserkontaktzeit am Linienrand etwa der Halbwertszeit der Reaktion. Unter Berücksichtigung des radialen Abstands von der Linienmitte zum Linienrand, lässt sich der Halbwertszeit anhand des jeweiligen Temperaturprofils (s. Abb. 2.11) eine Temperatur zuordnen, wie es in Abb. 2.12 beispielsweise für die Strukturierung der ODS-Monoschicht schematisch dargestellt ist. Daraus ergibt sich eine einfache Möglichkeit, die experimentellen Daten zu analysieren.

Wie erwähnt ist die Kontaktzeit  $\tau$  und damit die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  der betrachteten Reaktion sowohl durch die Schreibgeschwindigkeit als auch den Spotdurchmesser gegeben (vgl. Kapitel 2.5.1). Die Halbwertszeit einer Reaktion  $\tau_{1/2}$  und die korrespondierende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  stehen in einem reziproken Verhältnis zueinander. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  wird durch die Arrhenius-Gleichung (7) beschrieben [PIL96]:

$$k = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) , \quad (7)$$

wobei  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $\nu$  den der Frequenzfaktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  sowie  $R$  die ideale Gaskonstante bezeichnen. Die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  ist somit durch folgende Beziehung gegeben:

$$\tau_{1/2} = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (8)$$

Hierbei steht der präexponentielle Faktor  $A$  in einem reziproken Zusammenhang zum Frequenzfaktor  $\nu$ . Ist nun die Reaktionsordnung der betrachteten Reaktion bekannt, so lässt sich aus dem präexponentielle Faktor  $A$  der Frequenzfaktor  $\nu$  bestimmen [PIL96].

Für eine Reaktion erster Ordnung gilt:

$$\nu = \left(\frac{\ln 2}{A}\right) . \quad (9)$$

Im Fall einer Reaktion zweiter Ordnung gilt:

$$\nu = \left(\frac{1}{A \Theta_0}\right) , \quad (10)$$

wobei  $\Theta_0$  den Anfangsbedeckungsgrad bezeichnet [PIL96].

Trägt man nun auf Basis der Gleichung (8) die experimentellen Daten  $\ln(\tau_{1/2})$  und  $1/T$  gegeneinander auf, ergibt sich ein Arrhenius-Diagramm. Hierbei entspricht die Steigung  $E_A/R$  und der Achsenabschnitt  $\ln(A)$ . Durch ein lineares Anfitten dieser experimentellen Daten ist es nun möglich, aus der Auftragung die kinetischen Parameter effektive Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie den Frequenzfaktor  $\nu$  des zugrunde liegenden Prozesses, hier der Desorption/Zerstörung der Adsorbatschicht, zu bestimmen [HAR06].

### 2.3.3. Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate

#### Allgemeines

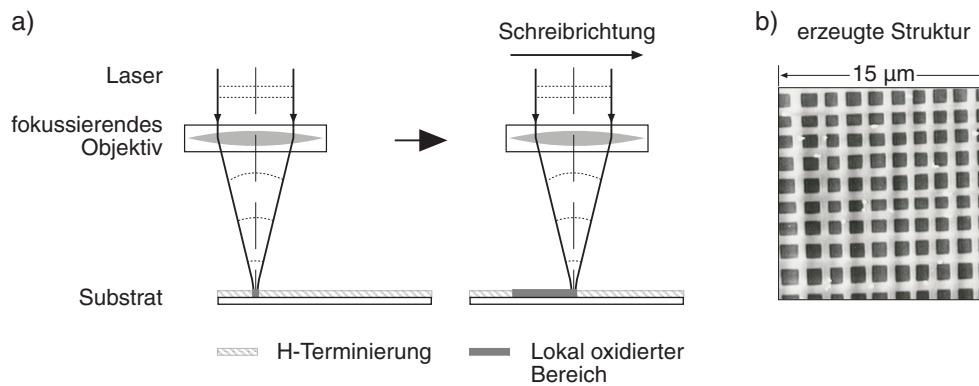


Abb. 2.13.: a) Schematische Darstellung der laserinduzierten Erzeugung eines Oxidmusters auf einer H-terminierten Siliciumoberfläche. b) AFM-Aufnahme einer erzeugten Gitterstruktur nach anisotropem Ätzen der Probe. Höhe des erzeugten Gitters entspricht ca. 12.8 nm (AFM-Aufnahme aus [MÜL96]).

Müllenborn et al. erzeugten erstmals im Jahre 1996 Oxidmuster auf einer H-terminierten Si(100)-Oberfläche mittels der *laser direct writing technique* [MÜL96]. Hierbei induziert ein fokussierter Laserstrahl in seinem Laserspot eine lokale Desorption des Wasserstoffs von der Substratoberfläche, wodurch dann in diesen adsorbatfreien Bereichen ein Oxid bzw. eine Oxidschicht gebildet wird. Die so strukturierte Substratoberfläche besteht dann alternierend aus oxidischen und H-terminierten Bereichen (s. Abb. 2.13)

Bedingt durch die an Luft allmählich einsetzende Oxidation in den H-terminierten Bereichen sind die Muster auf solchen Proben nach der Strukturierung nur für eine begrenzte Zeit stabil (vgl. Kapitel 2.1.3) [MIU96], [HER01]. Des Weiteren wurde von Balgar et al. beobachtet, dass direkt nach der Strukturierung der Höhenunterschied zwischen den oxidierten Linien und den umliegenden H-terminierten Bereichen extrem niedrig ist [BAL05]. Diese beiden Eigenschaften, die begrenzte Stabilität der Muster sowie die geringe Topographie der erzeugten Strukturen, erschweren die Charakterisierung dieser Substrate. Aus diesem Grund wurden die Proben direkt nach der Strukturierung einem anisotropen Ätzprozess unterzogen (s. Kapitel 3.4). Hierbei werden die H-terminierten Bereiche mit fortschreitender Zeit abgetragen, während die oxidierten Bereiche praktisch nicht angegriffen werden. So ist es möglich, den Höhenunterschied



zwischen den geschriebenen Oxidlinien und den umgebenden Bereichen zu vergrößern. Durch diesen Prozess wird aus einer quasi zweidimensionalen Struktur eine dreidimensionale erzeugt, welche zusätzlich die Ausbildung permanenter Strukturen zur Folge hat und eine Abbildung mittels AFM maßgeblich erleichtert. Eine so erzeugte Struktur ist in Abb. 2.13 b) dargestellt [MÜL96].

### Ergebnisse der Strukturierung

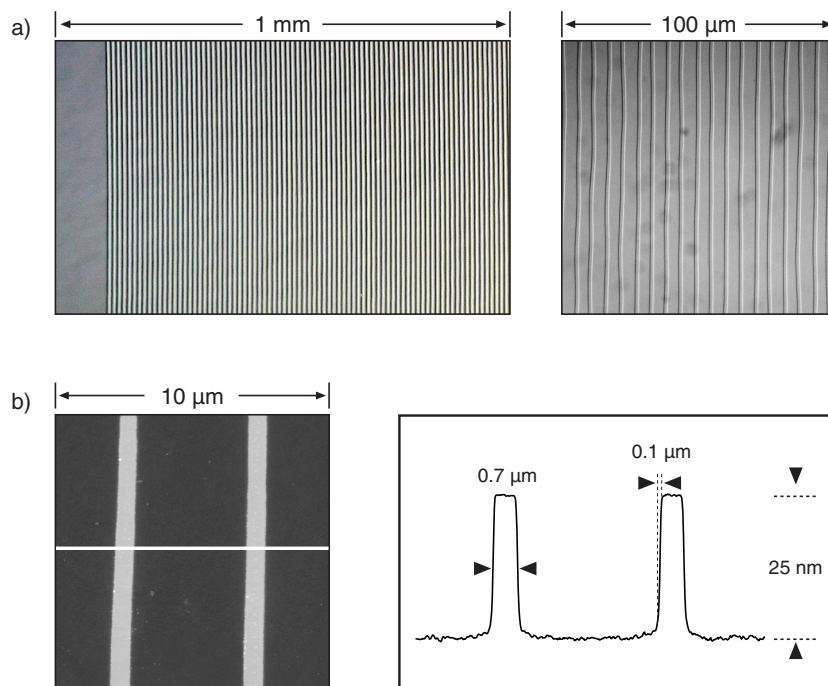


Abb. 2.14.: a) LM-Aufnahmen strukturierter, H-terminierter Proben nach dem Ätzen in wässriger KOH-Lösung. b) Detail AFM-Aufnahme von der in a) abgebildeten LM-Aufnahmen, sowie ein Höhenprofil der gekennzeichneten Position [BAL05], [HAR06].

Balgar et al. griffen diese Methode auf und führten unter anderem weitgehende Untersuchungen an dem Adsorbat-Substrat-System Wasserstoff-Silicium durch. Über die Fähigkeit hinaus alternierende Strukturen von oxidischen und H-terminierten Bereichen nach der oben genannten Methode auf Silicium zu erzeugen, ließen die Ergebnisse ebenfalls auf einige mechanistische Aspekte der laserinduzierten Strukturierung schließen [BAL05], [BAL06], [BAL06b], [HAR06]. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeiten vorgestellt.

Für ihre Untersuchungen verwendeten Balgar et al. standardmäßig Si(100)-Wafer. Durch eine nasschemische Behandlung in einer wässrigen Flusssäurelösung wurden diese Siliciumsubstrate H-terminiert (s. Kapitel 3.4). Die Strukturierungen führten Balgar et al. mittels eines Argon-Ionen-Lasers ( $\text{Ar}^+$ -Laser) unter Verwendung der Wellenlänge 514 nm an Luft durch. Zur Fokussierung des Laserstrahls wurde ein konventionelles Transmissions-Mikroskopobjektiv mit einer Numerischen Apertur (NA) von  $\text{NA} = 0.25$  verwendet. Der so erzeugte Spotdurchmesser des fokussierten Laserstrahls betrug  $2.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$  [BAL05], [HAR06].<sup>14</sup>

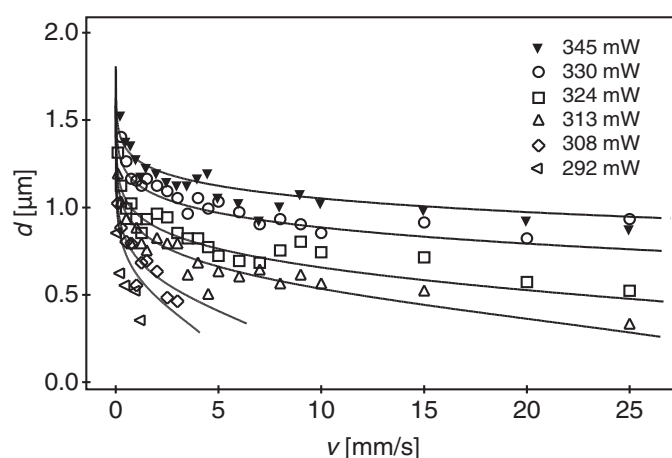


Abb. 2.15.: Strukturierung H-terminierter Si(100)-Proben: Abhängigkeit der Linienbreite  $d$  von der Schreibgeschwindigkeit  $v$  bei unterschiedlicher Laserleistung (vgl. [BAL04], [BAL06b]). Die Linien entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1) [HAR06].

Die Abb. 2.14 zeigt exemplarisch sowohl Lichtmikroskopie-Aufnahmen (LM) als auch AFM-Aufnahmen strukturierter H-terminierter Siliciumproben nach anisotropem Ätzen in wässriger KOH-Lösung (s. Kapitel 3.4). Ebenfalls dargestellt ist ein Höhenprofil der in b) abgebildeten AFM-Aufnahme an der gekennzeichneten Position. Beachtlich ist hier die deutliche Abgrenzung der erzeugten Oxidlinien von den umgebenden Bereichen. Zur Basis der Linien ist jedoch mit zunehmender Ätztiefe eine leichte Verbreiterung der Struktur zu beobachten. Es entsteht ein Übergangsbereich mit einer Breite von etwa 100 nm. In den Untersuchungen von Balgar et al. stellte sich heraus, dass dieser Übergangsbereich nahezu unabhängig von der Gesamtbreite der geschriebenen Linie war.

<sup>14</sup> Der hier angegebene Wert entspricht einem experimentell bestimmten Spotdurchmesser.

Die Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen wurde von Balgar et al. bei verschiedenen Laserleistungen und Schreibgeschwindigkeiten durchgeführt. In Abb. 2.15 ist die Abhängigkeit der Linienbreite der erzeugten Oxidlinien von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen abgebildet. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von 292 mW bis 345 mW verwendet. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme der Linienbreite mit steigender Schreibgeschwindigkeit bei konstanter Laserleistung. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Linienbreite. Durch die Variation dieser beiden Parameter konnten Oxidlinien im Bereich zwischen 280 nm und 1.5  $\mu\text{m}$  präpariert werden.

Es bleibt anzumerken, dass mit diesem Laserspot Linienbreiten deutlich unterhalb des Spotdurchmessers von 2.5  $\mu\text{m}$  realisiert werden konnten. Bei Verwendung eines höher fokussierenden Objektivs mit einer Numerischen Apertur von  $NA = 0.65$  und einem korrespondierenden Spotdurchmesser von 1.2  $\mu\text{m}$  gelang es sogar Oxidlinien mit einer Breite von 160 nm zu erzeugen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der zugrunde liegende Mechanismus dem dieser Strukturierungsprozess folgt, eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität besitzt.

### **Zum Mechanismus**

Gewöhnlich führen Strukturierungen mit fokussierten Lasern zu Strukturbreiten, die in etwa dem Durchmesser des jeweiligen Laserspots entsprechen [OSG85], [BÄU00], [SHA04]. Im Fall der Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten führt diese jedoch zu Linienbreiten, die um ein Vielfaches unterhalb des Laserspotdurchmessers liegen [BAL05], [HAR06]. Dies wirft die Frage nach dem zugrunde liegenden Mechanismus des hier betrachteten Strukturierungsprozesses auf. Im Folgenden sollen einige mögliche Mechanismen, die der Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten zugrunde liegen könnten diskutiert werden.

Bei den in der Literatur diskutierten Mechanismen kann zunächst grundsätzlich zwischen direkten und indirekten unterschieden werden. Direkte Mechanismen basieren auf Prozesse, die unmittelbar in der Adsorbatschicht initiiert werden. Hierzu gehört beispielsweise die direkte photochemische Anregung der adsorbierten Moleküle durch einzelne oder mehrere Photonen [ZHO91], [RIC92] sowie feldinduzierte Prozesse [GOM94]. Solche direkten Mechanismen können jedoch bereits durch einfache Überlegungen und Abschätzungen praktisch ausgeschlossen werden [GOM94]. Eine direkte photochemische Desorption des Wasserstoffs von Silicium erfordert beispielsweise Wellenlängen im UV-Bereich [PUS98].<sup>15</sup> Zudem, sollten Prozesse, die

---

15 Pusel et al. führten Experimente zur photochemischen Wasserstoff-Desorption von Si(111)-Oberflächen durch. Hierfür

durch einzelne Photonen angeregt werden, eine lineare Abhängigkeit von der Laserintensität aufweisen. Demzufolge wäre zu erwarten, dass die Breite der erzeugten Strukturen ebenfalls in etwa dem Durchmesser des Laserspots entsprächen. Die hier beschriebenen experimentellen Daten weisen hingegen auf einen Prozess hin, der eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität aufweist [BÄU00], [BAL05], [HAR06].

Eine weitere Möglichkeit wären so genannte Multi-Photonen-Prozesse, die durch zwei oder mehrere Photonen angeregt werden. Zwei-Photonen-Prozesse beispielsweise zeigen eine quadratische Abhängigkeit von der Laserintensität und können somit zu schmalere Strukturen führen. Im Allgemeinen setzen Multi-Photonen-Prozesse jedoch erst bei Leistungsdichten oberhalb von  $10^{10} \text{ W/cm}^2$  ein [BÄU00], während die maximale Leistungsdichte in den Experimenten von Balgar et al. unterhalb von  $10^7 \text{ W/cm}^2$  lagen. Feldinduzierte Prozesse konnten ebenfalls ausgeschlossen werden, da die lokale Feldstärken unter den gegebenen experimentellen Bedingungen unterhalb von  $10^7 \text{ V/m}$  lagen [HAR06], [HAR07], während diese Prozesse Feldstärken oberhalb von  $10^9 \text{ V/m}$  voraussetzen [GOM94]. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse erscheint ein direkter Mechanismus, der auf diesen Prozessen beruht, als sehr unwahrscheinlich.<sup>16</sup>

Sowohl theoretische Überlegungen als auch experimentelle Befunde deuten alle darauf hin, dass die Strukturierung von H-terminierten Siliciooberflächen auf einem indirekten Mechanismus basiert, der mit Prozessen beginnt, die durch die Absorption der Laserstrahlung im Substrat initiiert werden [ZHO91], [RIC92], [BÄU00], [BAL05], [HAR06]. Die Absorption von Laserlicht im Siliciumsubstrat erzeugt angeregte Ladungsträger wie beispielsweise heiße Elektronen. Einerseits können diese Ladungsträger mit der Adsorbatschicht wechselwirken und so Reaktionen photochemischer oder photoelektrochemischer Natur initiieren. Andererseits kommt es über die inelastische Streuung der angeregten Elektronen am Substratgitter des Siliciums zu einer Erwärmung der Oberfläche, wodurch ein Reaktionsweg für photothermische Reaktionen eröffnet wird.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Daten [BAL05], [BAL06b], und einiger theoretischer Abwägungen [HAR06], erscheint ein indirekter Mechanismus, der auf einer Wechselwirkung der im Substrat angeregten Ladungsträger mit der Adsorbatschicht

---

verwendeten sie einen  $F_2$ -Laser mit einer Wellenlänge von 157 nm. Diese entspricht einer Photonenenergie von 7.9 eV [PUS98]. Zum Vergleich: Eine Wellenlänge von 514 nm wie sie hier verwendet wurde, entspricht einer Photonenenergie von 2.41 eV.

16 Um diese direkten Mechanismen experimentell auszuschließen, wurden von Balgar et al. Strukturierungsversuche auf anderen Materialien wie beispielsweise Quarz durchgeführt. Jedoch führten diese auch bei wesentlich höheren Laserleistungen zu keinem Erfolg [HAR06], [HAR07].

basiert, als sehr unwahrscheinlich.<sup>17</sup> Sämtliche Ergebnisse der von Balgar et al. vorgestellten Arbeiten lassen insgesamt auf einen photothermischen Mechanismus schließen. Demzufolge führt die Absorption des Laserlichts im Substrat zu einer lokalen Temperaturerhöhung an der Oberfläche durch die eine thermische Desorption des Wasserstoffs und somit eine lokale Oxidation des Siliciumsubstrat initiiert wird.<sup>18</sup>

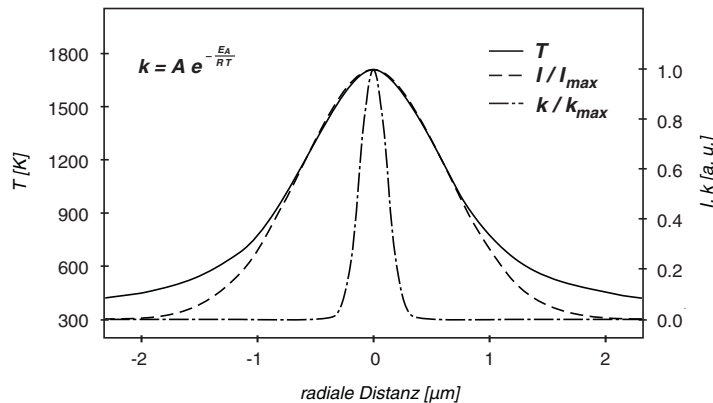


Abb. 2.16.: Schematische Darstellung der radialen Variation der Temperatur  $T$  sowie der normierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$ . Das Intensitätsprofil des Lasers entspricht einer Gauß-Verteilung und wurde ebenfalls normiert [HAR06], [KLI06].

Das Verhalten, Strukturen erzeugen zu können, deren Breite um eine vielfaches kleiner ist als der verwendete Laserspotdurchmesser (vgl. Abb. 2.15), deutet darauf hin, dass der zugrunde liegende Mechanismus eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität aufweist, wie es bei einem photothermischen Mechanismus der Fall sein kann. Bei einem photothermischen Mechanismus hängen die Strukturbreiten nicht nur von den experimentellen Gegebenheiten, wie dem Laserspotdurchmesser und der verwendeten Schreibgeschwindigkeit ab, sondern ebenfalls vom lokalen Temperaturanstieg an der Substratoberfläche sowie der thermisch aktivierten Kinetik des initiierten Prozesses selbst.

In Abb. 2.16 ist die räumliche Temperaturverteilung<sup>19</sup> sowie das normierte lokale Intensitätsprofils des Lasers abgebildet. Deutlich zu sehen ist, dass die radiale Verteilung der Intensität des Lasers sowie der Temperatur etwa die gleiche Breite aufweisen und die

<sup>17</sup> Detaillierte Ausführungen dazu s. Kapitel 2.3.4.

<sup>18</sup> Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass in der Tat Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium erreicht werden. So war es möglich, während der Strukturierung die Siliciumoberfläche lokal anzuschmelzen.

<sup>19</sup> Zu Details der Berechnung der lokalen Oberflächentemperatur s. Kapitel 2.3.1.

radiale Verteilung der Laserintensität und die der Oberflächen-temperatur korrelieren. Ebenfalls abgebildet ist die radiale Variation der Reaktions-geschwindigkeitskonstante  $k$  für hoch aktivierte Prozesse.<sup>20</sup> Man erkennt deutlich, dass die radiale Variation der Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zur berechneten radialen Temperaturverteilung sehr viel schmäler ist. Bei kurzen Kontaktzeiten ist die Reaktion nur im Zentrum des Intensitätsprofils hinreichend schnell, da nur dort ausreichend hohe Temperaturen erreicht werden. Durch diese nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und damit auch von der Laser-intensität ist es möglich, scharf begrenzte Strukturen mit Breiten zu erzeugen, die weitaus geringer sind als der verwendete Laserspotdurchmesser [HAR06], [KLI06].

### **Auswertung der Strukturierung**

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate nach der soeben beschriebenen Methode analysiert werden. Trägt man nun die experimentellen Daten aus Abb. 2.15 nach der Gleichung (8) in Form eines Arrhenius-Diagramms auf, so sieht man, dass alle Messwerte der unterschiedlichen Datensätze aus Abb. 2.15 praktisch auf eine Gerade fallen, wie es in Abb. 2.17 zu sehen ist. Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen liegen innerhalb des experimentellen Fehlers der Messungen [HAR06].

Aus der ebenfalls eingezeichneten linearen Regression ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche von  $E_A = 242 \pm 26$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{12.2 \pm 0.9} \text{ s}^{-1}$  [HAR06].<sup>21</sup> Diese Werte stimmen recht gut mit denen in der Literatur beschriebenen Ergebnissen für die Wasserstoffdesorption aus der Monohydrid-Phase überein (vgl. Kapitel 2.1.3). So bestimmten beispielsweise Wise et al. mittels Thermo-desorptionsspektroskopie (TDS) eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 276 \pm 17$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$  [WIS91]. *Second Harmonic Generation* (SHG) Experimente von Höfer et al. lieferten eine Aktivierungsenergie und einen Frequenzfaktor von  $E_A = 239 \pm 10$  kJ/mol und  $\nu = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  [HÖF92]. Die von Okada et al. durchgeführten *laser induced thermal desorption* (LITD) Experimente lieferten ebenfalls eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 239 \pm 11$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7 \cdot 10^{15 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  [OKA94].

---

20 Die radiale Variation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  wurde mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (Gl. (7) bzw. Abb. 2.16 links oben) unter Berücksichtigung der radialen Temperaturverteilung berechnet. Details dazu s. Kapitel 2.3.

21 Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (9) berechnet.

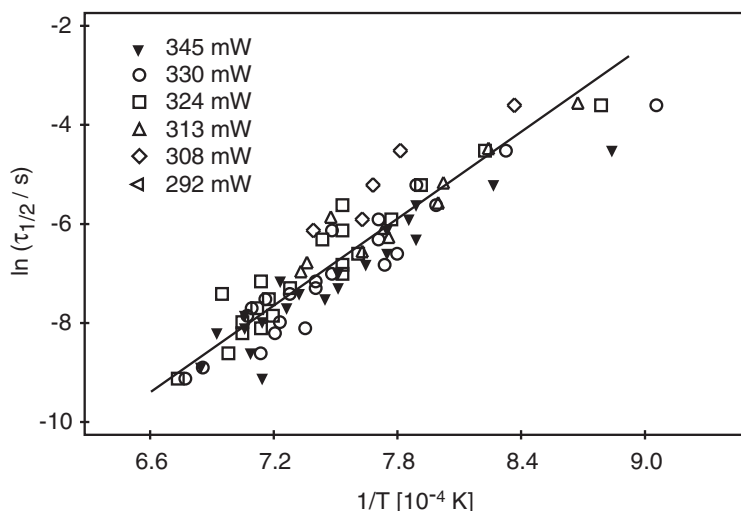


Abb. 2.17.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung H-terminierter Silicium-substrate. Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 2.15 [HAR06].

Sämtliche von Balgar et al. durchgeführten Strukturierungsexperimente wurden an Luft durchgeführt. D.h. während des gesamten Strukturierungsprozesses waren reaktive Verbindungen wie beispielsweise Sauerstoff oder Wasser anwesend. Setzt man nun voraus, dass die Strukturierung einem photothermischen Mechanismus folgt, stellt sich die Frage, ob die bei der Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten einsetzende Oxidation in den limitierenden Reaktionsschritt involviert ist oder erst nachgelagert erfolgt. In der Literatur werden zwei mögliche Reaktionsszenarien diskutiert. Ein Reaktionsszenario basiert auf der direkten Einbindung des Sauerstoffs in die vorhandene Adsorbatschicht [ZHA01a], [ZHA01b]. Eine andere Möglichkeit wäre zunächst eine thermische Desorption des Wasserstoffs, der eine Oxidation des Substrats nach gelagert ist [GUP88], [SIN90], [WIS91], [HÖF92], [FLO93], [OKA94], [GRE95], [HIR97]. Beide Reaktionsszenarien liefern oxidische Strukturen auf H-terminierten Siliciumsubstraten.

Um nun der Frage nach dem Einfluss von Sauerstoff oder Wasser auf den zugrunde liegenden Mechanismus der Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen nachzugehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Strukturierungsexperimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt.

### 2.3.4. Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate

#### **Allgemeines**

Ein gemeinhin verwendetes Verfahren zu Präparation lateral strukturierter SAMs basiert auf einer lokalen Zersetzung der Monoschicht von zuvor beschichteten Substraten [SMI04], [LOV05], [ONC05]. Auch Balgar et al. führten über die oben genannte Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen hinaus, Experimente auf Siliciumsubstrate durch, die mit organischen Monoschichten bedeckt waren. Hierbei gelang es Balgar et al. lateral strukturierte SAMs zu erzeugen [BAL05], [BAL06], [BAL06b], [HAR06]. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Arbeiten vorgestellt.

#### **Ergebnisse der Strukturierung**

Für die Untersuchungen verwendeten Balgar et al. standardmäßig Si(100)-Wafer mit einer natürlichen Oxidschicht.<sup>22</sup> Diese wurden nach dem Prinzip des *self-Assembly* mit einer ODS-Monoschicht beschichtet.<sup>23</sup> Die Strukturierungen führten Balgar et al. wiederum mittels eines Ar<sup>+</sup>-Lasers unter Verwendung der Wellenlänge 514 nm an Luft durch. Zur Fokussierung des Laserstrahls wurde ein konventionelles Transmissions-Mikroskopobjektiv (NA = 0.25) verwendet. Der so erzeugte Spotdurchmesser des fokussierten Laserstrahls betrug  $2.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$  [BAL05], [HAR06].

Die Abb. 2.18 zeigt exemplarisch AFM-Aufnahmen strukturierter ODS beschichteter Siliciumproben. Ebenfalls dargestellt sind die entsprechenden Höhenprofile an den gekennzeichneten Positionen der abgebildeten AFM-Aufnahmen. Deutlich zu erkennen ist eine lokale Zersetzung der Monoschicht. Die Kantenhöhe beträgt in etwa 1.8 nm. Dies entspricht der Höhe der intakten Monoschicht.<sup>24</sup> Die Zersetzung der Monoschicht findet dabei entlang eines eng begrenzten Gebiets statt, während der umliegende Bereich praktisch unverändert bleibt. Auch hier ist wieder eine sehr starke Abgrenzung der erzeugten Linien von der umliegenden intakten Monoschicht zu beobachten. Die Breite der Linienkanten (des Übergangsbereiches) liegt deutlich unter 100 nm. Auch hier stellte sich heraus, dass dieser Übergangsbereich nahezu unabhängig von der Gesamtbreite der geschriebenen Linie ist.

---

22 Die durch den Sauerstoff in Luft eintretende Oxidation der adsorbatfreien Si(100)-Oberfläche führt zu einer natürlichen Oxidschicht mit einer Dicke von 1 - 2 nm (native Oxidschicht) [GRU86].

23 Für die Strukturierungsexperimente wurden sowohl partiell als auch vollständig beschichteten Siliciumsubstrate verwendet (vgl. Kapitel 3.5).

24 Zur Bestimmung der Höhe der intakten Monoschicht wurden zu den AFM-Messungen ebenfalls ellipsometrische Untersuchungen (s. Kapitel 3.7.4) durchgeführt, die eine Höhe der intakten Monoschicht von 1.8 nm bestätigten. Darüber hinaus bleibt anzumerken, dass die genaue Höhenmessung der Kante durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden kann und somit relativ großen Schwankungen unterliegen kann (vgl. Kapitel 2.2.2).



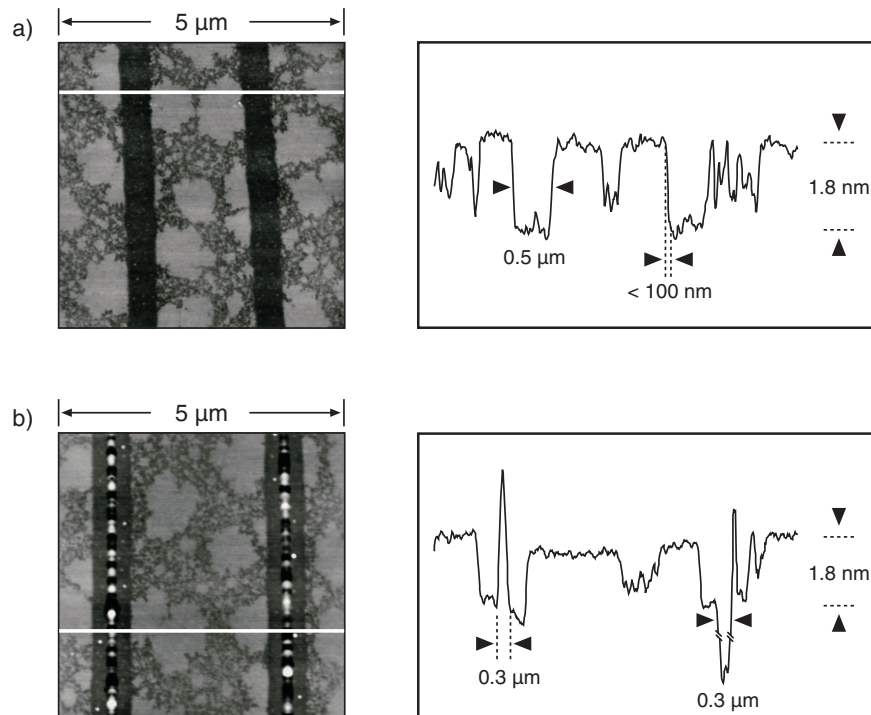


Abb. 2.18.: AFM-Aufnahmen strukturierter ODS-Monoschichten auf Siliciumsubstraten sowie deren korrespondierende Höhenprofile. Die Strukturierung wurde bei unterschiedlichen Schreibgeschwindigkeiten und einer Laserleistung von a) 311 mW bzw. b) 317 mW durchgeführt [HAR06].

Die Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumoberflächen wurde von Balgar et al. bei verschiedenen Laserleistungen und Schreibgeschwindigkeiten durchgeführt. In Abb. 2.19 ist die Abhängigkeit der Linienbreite der erzeugten Linien von der Schreibgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Laserleistungen abgebildet. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von 290 mW bis 317 mW verwendet. Wie den Graphen zu entnehmen ist, folgen die experimentellen Daten dem selben Trend, wie er auch schon bei der Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen zu beobachten war. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme die Linienbreite mit steigender Schreibgeschwindigkeit bei konstanter Laserleistung. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Linienbreite. Durch die Variation dieser beiden Parameter konnten Linienbreiten im Bereich zwischen 200 nm und 800 nm erzeugt werden.

Auch hier bleibt anzumerken, dass mit einem Laserspot von etwa 2.5 μm Linienbreiten im Bereich zwischen 200 nm und 800 nm realisiert werden konnten, welche deutlich unterhalb des verwendeten Laserspotdurchmessers liegen. Unter Verwendung eines

höher fokussierenden Objektivs ( $NA = 0.65$ ) und einem korrespondierenden Spotdurchmesser von  $1.2\ \mu\text{m}$  gelang es Balgar et al. Linien mit einer Breite von  $100\ \text{nm}$  zu erzeugen. Diese Beobachtung deutet auch hier darauf hin, dass der zugrunde liegende Mechanismus eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität besitzt.

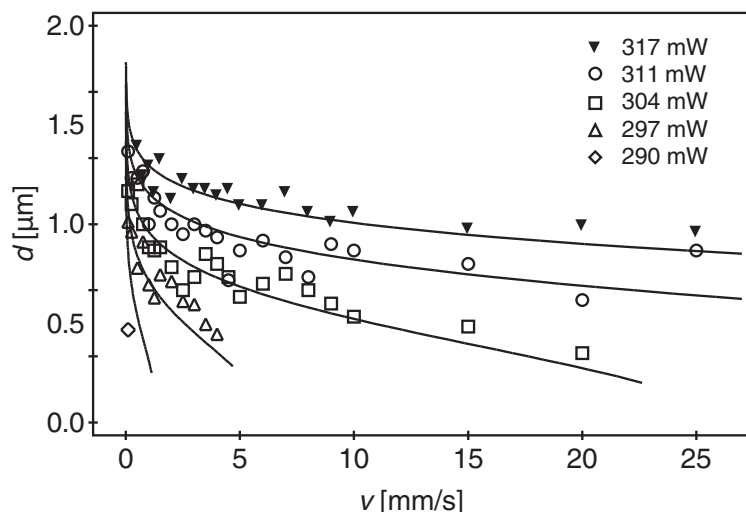


Abb. 2.19.: Strukturierung ODS-beschichteter Silicium-Proben: Abhängigkeit der Linienbreite  $d$  von der Schreibgeschwindigkeit  $v$  bei unterschiedlicher Laserleistung (vgl. [BAL04], [BAL06b]). Die Linien entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1) [HAR06].

### Zum Mechanismus

Wie erwähnt führen Strukturierungen mit fokussierten Lasern gewöhnlich zu Strukturbreiten, die in etwa dem Durchmesser des jeweiligen Laserspots entsprechen [OSG85], [BÄU00], [SHA04]. Die hier beobachteten Strukturierungsexperimente zeigen jedoch, dass Strukturen erzeugt werden können, die deutlich unterhalb des verwendeten Laser-spotdurchmessers liegen. Daher stellte sich auch hier die Frage nach dem zugrunde liegenden Mechanismus der Strukturierung ODS beschichteter Siliciumsubstrate.

Aufgrund der Ähnlichkeit der experimentellen Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate mit denen der H-terminierten Siliciumsubstrate kann davon ausgegangen werden, dass beide Prozesse einem ähnlichen oder gar gleichem Mechanismus folgen. Aus den schon erwähnten Gründen erscheint ein direkter Mechanismus als sehr unwahrscheinlich (vgl. Kapitel 2.3.3). Offensichtlich basiert die Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate ebenfalls auf einem indirekten Mechanismus, der mit Prozessen beginnt, die durch die Absorption der Laserstrahlung im

Substrat initiiert werden [ZHO91], [RIC92], [BÄU00], [BAL05], [HAR06]. Auch hier können wiederum unterschiedliche Mechanismen diskutiert werden. Beispielsweise können die im Substrat angeregten Ladungsträger mit dem Adsorbat, der ODS-Monoschicht, wechselwirken und so photochemische oder photoelektrochemische Reaktionen auslösen. Eine andere Möglichkeit sind photothermische Reaktionen, die über eine Erwärmung der Substratoberfläche, bedingt durch die inelastische Streuung der Ladungsträger am Substratgitter, initiiert werden.

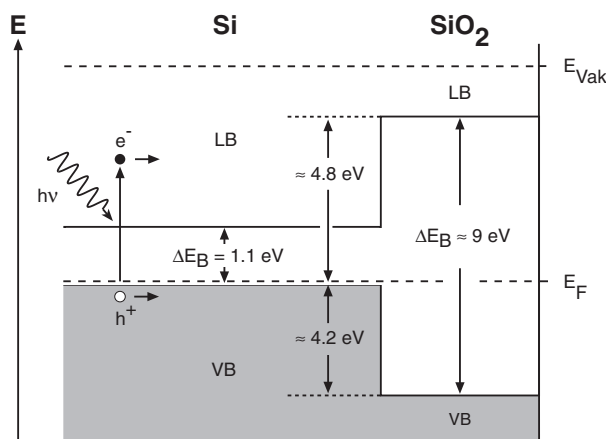


Abb. 2.20: Vereinfachte schematische Darstellung des Bänderdiagramms im Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzbereich für p-dotiertes Silicium[WIL65], [WEI79]. Verwendete Abkürzungen: LB = Leitungsband, VB = Valenzband,  $\Delta E_B$  = Bandlücke,  $E$  = Energie,  $E_{vak}$  = Vakuum-Niveau,  $E_F$  = Fermi-Niveau,  $h\nu$  = Photon,  $h^+$  = Elektronenloch,  $e^-$  = angeregtes Elektron [HAR06].

Eine Betrachtung der energetischen Aspekte einer elektronischen Anregung im Substrat (Abb. 2.20) soll helfen, um zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden. Bei einer Wellenlänge von 514 nm kann die Energie der angeregten Elektronen Werte erreichen, die bis zu 2.41 eV über dem Fermi-Niveau liegen. Diese Energie reicht jedoch nicht aus, um das Substrat über das Valenzband der Oxidschicht zu verlassen und an die Oberfläche zu gelangen. Stattdessen relaxieren die angeregten Elektronen und gehen schließlich wieder ins Valenzband über. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus der Tatsache, dass Elektronen unter Umständen eine vergleichsweise lange Lebensdauer im Leitungsband besitzen. So kann beispielsweise eine Elektron an der unteren Kante des Leitungsbandes durch ein zweites Photon angeregt werden. Die so erreichte Energie dieses Elektrons läge dann 3.5 eV über dem Fermi-Niveau. Jedoch reicht auch diese Energie nicht aus, damit die Elektronen das Substrat über das Valenzband der Oxidschicht verlassen können.

Da Elektronen jedoch die Eigenschaft besitzen, durch Barrieren zu tunneln [HAS07], ergibt sich hierüber ein alternativer Weg, photochemische oder photoelektrochemische Reaktionen auszulösen. Bei dünnen Oxidschichten, wie es bei den nativen Oxidschichten der Fall ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Elektronen durch die Bandlücke tunneln und so an die Substratoberfläche gelangen und dort Reaktionen photochemischer oder photoelektrochemischer Natur in bzw. mit der Adsorbatschicht auslösen [STÄ01]. Um dieses jedoch praktisch auszuschließen, wurden von Balgar et al. Experimente mit Siliciumproben durchgeführt, die vor der Beschichtung thermisch oxidiert wurden.<sup>25</sup> Die Oxidschichtdicke auf diesen thermisch oxidierten Proben betrug ca. 100 nm und war somit hinreichend dick, um ein Tunneln der Elektronen ausschließen zu können [STÄ01]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, dass eine Strukturierung der Monoschicht auf diesen Substraten ebenfalls möglich ist und praktisch zu den gleichen Ergebnissen führt, wie es bei der Verwendung von Substraten mit einer nativen, also dünnen Oxidschicht der Fall ist [HAR06a].

Unter Berücksichtigung der experimentellen Daten [BAL05], [BAL06b], dass eine Strukturierung auf den thermisch oxidierten Substraten bei praktisch unveränderten Bedingungen möglich ist, erscheint ein indirekter Mechanismus, der auf einer Wechselwirkung der zunächst im Substrat angeregten Ladungsträger mit der Monoschicht basiert, als sehr unwahrscheinlich. Insgesamt lassen die Ergebnisse aus den Arbeiten von Balgar et al. auf einen photothermischen Mechanismus schließen, wobei die Absorption des Laserlichts im Substrat zu einer lokalen Temperaturerhöhung an der Oberfläche führt und so eine thermische Zersetzung der Monoschicht initiiert. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass in der Tat Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium (1684 K) erreicht werden, wodurch während der Strukturierung die Siliciumoberfläche lokal zu schmelzen beginnt (vgl. Abb. 2.18 b). Unter diesen Bedingungen ist sicher von einer thermischen Zersetzung sowie einer Oxidation der aliphatischen Kohlenwasserstoffketten auszugehen [KLU97], [KLU98].

### **Auswertung der Strukturierung**

Wie im Abschnitt zuvor soll hier kurz auf die Analyse der Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate eingegangen werde. Die Ergebnisse der Strukturierung wurden analog zu den Ergebnissen der H-terminierten Siliciumsubstrate analysiert. Auch hierbei wurden die experimentellen Daten aus Abb. 2.19 nach der Gleichung (8) in Form eines Arrhenius-Diagramms aufgetragen. Wie schon zuvor gesehen liegen auch hier die Messwerte der unterschiedlichen Datensätze praktisch auf einer Geraden (Abb. 2.21). Die geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen

---

<sup>25</sup> Details zu Erzeugung und Entstehung der thermischen Oxidschichten s. Balgar et al. [BAL05].

Datensätzen liegen, wie schon erwähnt, innerhalb des experimentellen Fehlers der Messungen [HAR06].

Aus der linearen Regression lassen sich wiederum Aktivierungsenergie sowie ein Frequenzfaktor der zugrunde liegenden Reaktion ermitteln. Für die photothermische Zersetzung der ODS-Monoschicht ergibt sich somit eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 426 \pm 48 \text{ kJ/mol}$  und ein Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{18.0 \pm 1.7} \text{ s}^{-1}$  [HAR06].<sup>26</sup> Ein Vergleich mit Literaturwerten speziell für die thermische oder photothermische Zersetzung bzw. Desorption einer ODS-Monoschicht von Siliciumsubstraten erweist sich als sehr schwierig, da die zugrunde liegende Kinetik der thermischen Zersetzung und Oxidation der Alkylsiloxanmonoschichten auf bzw. von Siliciumoberflächen noch weitgehend ungeklärt ist.

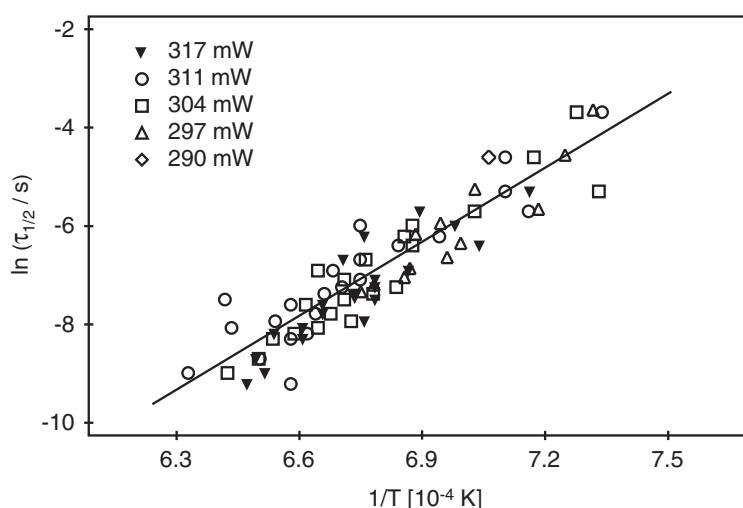


Abb. 2.21.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumsubstrate. Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 2.19 [HAR06].

26 Die hier aufgeführte Aktivierungsenergie wurde nach Gleichung (8) und der Frequenzfaktor nach Gleichung (9), unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung, berechnet.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Substrate und Chemikalien

Als Substrate dienten native Si(100)-Proben, die in geeigneter Größe (6 x 12 mm<sup>2</sup> für Ultrahochvakuum-Experimente sowie 10 x 10 mm<sup>2</sup> für die Vergleichsexperimente an Luft) aus kommerziellen Si(100)-Wafern geschnitten wurden.<sup>27</sup> Die verwendeten Chemikalien waren Flusssäure (HF, Merck, 30%), Octadecyltrichlorsilan (OTS, ABCR Chemicals, 98% bzw. 95% Isomerenreinheit), Toluol (Acros Organics, 99.5%) und Ethanol (Roth GmbH, 99.8%). Soweit nicht anders angegeben, wurden Chemikalien mit höchstem Reinheitsgrad (p.a. = pro analysi) verwendet. Argon (Messer-Griesheim, Reinheit 4.6) diente als Schutzgas und zum Trocknen der Proben im Gasstrom. Das verwendete Toluol wurde zur Entfernung des Restwassergehaltes über Natrium unter Rückfluss getrocknet.<sup>28</sup> Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration (701 KF Titrino, Fa. Metrohm) bestimmt. Typische Werte lagen bei 1-8 mM. Das getrocknete Toluol wurde ebenso wie die feuchtigkeitsempfindlichen Beschichtungsreagenzien unter Argon aufbewahrt. Entionisiertes Wasser ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) wurde einem kommerziellen Reinstwassersystem (Fa. Millipore) entnommen. Wassergesättigtes Toluol wurde durch Mischen von Toluol mit entionisiertem Wasser hergestellt. Die Sättigungskonzentration bei 20° C beträgt ca. 24 mM [POL73], [CHE94].

#### 3.2. Präparation der H-terminierten Siliciumsubstrate

##### 3.2.1. Probenreinigung

Die Siliciumsubstrate wurden vor der weiteren Verwendung mit Ethanol in einem Ultraschallbad für ca. 5 Min. gereinigt. Nach dieser Reinigung wurden sie mit einem fusselfreien Papiertuch und einigen Tropfen Ethanol abgewischt und anschließend im Argon-Gasstrom getrocknet.

---

27 Die hier verwendeten Wafer waren p-dotiert mit Bor, mit einem spezifischen Widerstand von  $\rho = 1\text{-}20 \text{ }\Omega\text{cm}$ , sie besitzen einen quadratische Mittenrauhwert vom  $R_q = 0.1 \text{ nm}$  einem Durchmesser von 200 mm und einer Dicke von ca.  $0.75 \text{ }\mu\text{m}$ .

28 Der Restwassergehalt nach der Trocknung von Toluol durch Natrium beträgt typischerweise  $< 50\text{ppm}$  [REI88], [SMA93].

### 3.2.2. Präparation im UHV

#### **Präparation der Si(100)-1x1-Dihydrid-Oberfläche**

Zur Erzeugung der (1x1)-Dihydrid-Phase wurden die gereinigten Siliciumsubstrate in einer Ultrahochvakuum-Kammer zunächst mit flüssigem Stickstoff auf etwa 105 K abgekühlt und dann mittels einer Direktstromheizung (Fa. Omicron) auf etwa 1250 K aufgeheizt<sup>29</sup> („*geflasht*“) und für ca. 30 s auf dieser Temperatur gehalten [LAß08]. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrugen hierbei 1-2 K/s. Dies geschah zur Entfernung der nativen Oxidschicht von der Oberfläche der Siliciumsubstrate. Bei diesen Temperaturen findet eine schlagartige Verdampfung des oxidischen Siliciums im Ultrahochvakuum statt [OUR99]. Anschließend wurde die Probe wieder mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und die Ausbildung der rekonstruierten Si(100)-2x1-Oberfläche mittels LEED (*low energy electron diffraction*) überprüft.<sup>30</sup> Der atomare Wasserstoff wurde an einem weißglühenden Wolframfilament (mit einer Temperatur von schätzungsweise 2800 K) aus molekularem Wasserstoff generiert. Die rekonstruierte Siliciumoberfläche wurde dem atomaren Wasserstoff bei einem Wasserstoff-Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  Torr 15 min lang ausgesetzt [CHE91], dies entspricht einer Wasserstoffdosis von nominell 900 *Langmuir* (900 L) [OUR99]. Die Proben temperatur stieg hierbei bis auf maximal 120 K an. Die so präparierte Oberfläche wurde ebenfalls mittels LEED charakterisiert. Dabei konnte ein (1x1)-Beugungsmuster beobachtet werden.<sup>31</sup>

#### **Präparation der Si(100)-2x1-Monohydrid-Oberfläche**

Zur Erzeugung der (2x1)-Monohydrid-Phase wurden die gereinigten Siliciumsubstrate in der Ultrahochvakuum-Kammer analog zur Präparation der (1x1)-Dihydrid-Oberfläche als erstes bei etwa 1250 K *geflasht*, um die native Oxidschicht auf der Substratoberfläche zu entfernen. Das Vorliegen der rekonstruierten Si(100)-2x1-Oberfläche wurde wieder mittels LEED überprüft.<sup>27</sup> Die rekonstruierte adsorbatfreie Siliciumoberfläche wurde atomarem Wasserstoff bei einem Wasserstoff-Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  Torr 15 min lang ausgesetzt, welches einer Dosis von nominell 900 L entspricht. Die Proben temperatur betrug in diesem Fall ca. 600 K [OUR99] (vgl. Kapitel 2.1.). Die so erzeugte Si(100)-2x1-Monohydrid-Oberfläche wurde ebenfalls mittels LEED charakterisiert.<sup>30</sup>

---

29 Die Messung der Proben temperatur erfolgt über ein eigens entwickeltes Temperaturmesssystem (s. Kapitel 6.2).

30 Typische LEED-Bilder der sämtlichen in dieser Arbeit präparierten 2x1 Silicium- bzw. Si-H-Oberflächen können dem Anhang entnommen werden. (s. Kapitel 6.2).

31 Typische LEED-Bilder der sämtlichen in dieser Arbeit präparierten 1x1 Silicium- bzw. Si-H-Oberflächen können dem Anhang entnommen werden. (s. Kapitel 6.2).

### 3.2.3. Nasschemische Präparation

Zur nasschemischen Präparation H-terminierter Si(100)-Proben wurde die native Oxidschicht der Si(100)-Substrate in wässriger Flusssäure (5 Gew.-% in entionisiertem Wasser) entfernt. Bei Raumtemperatur reichen hierfür wenige Minuten [MOR96], [PLU00]. Anschließend wurden die Proben mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült und im Argon-Gasstrom getrocknet. Die H-Terminierung passiviert die Oberfläche gegenüber einer Oxidation durch Sauerstoff [MIU96], [HER01], [ZHA01a], [ZHA01b] (s. Kapitel 2.1.3). An Luft sind die H-terminierten Si(100)-Proben daher über einige Stunden stabil [MIU96], [HER01], [BAL05].

## 3.3. Präparation der D-terminierten Siliciumsubstrate

### 3.3.1. Probenreinigung

Die Siliciumsubstrate wurden vor der weiteren Verwendung mit Ethanol in einem Ultraschallbad für ca. 5 min gereinigt. Nach dieser Reinigung wurden sie mit einem fusselfreien Papiertuch und einigen Tropfen Ethanol abgewischt. Im Anschluss daran wurden die Proben im Argon-Gasstrom getrocknet.

### 3.3.2. Nasschemische Präparation

Zur nasschemischen Präparation Deuterium-terminierter (D-terminierter) Silicium Proben wurde die native Oxidschicht der Si(100)-Substrate in wässriger Flusssäure (5 Gew.-%- in Deuteriumoxid p.a.) entfernt.<sup>32</sup> Bei Raumtemperatur reichen hierfür wenige Minuten. Anschließend wurden die Proben mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült und im Argon-Gasstrom getrocknet.

## 3.4. Anisotropes Ätzen mittels KOH

Eine der in dieser Arbeit untersuchten Strukturierungsverfahren nutzt die Möglichkeit, H-terminierte Si(100)-Proben mit dem Argon-Ionen-Laser lokal zu oxidieren (vgl. [BAL04]). Bedingt durch die an Luft allmählich einsetzende Oxidation in den H- bzw.

---

<sup>32</sup> Die für die nasschemische Präparation der D-terminierten Si(100)-Proben verwendete Flusssäurelösung wurde durch Mischen einer 30%igen Flusssäure in Wasser mit reinem Deuteriumoxid hergestellt. Diese sorgt für eine dichte D-terminierte Siliciumoberfläche [KIN95].



D-terminierten Bereichen sind die Muster auf solchen Proben nach der Strukturierung nur für eine begrenzte Zeit stabil [MIU96], [HER01] (vgl. Kapitel 2.3.3). Zudem stellte sich während der Arbeiten bald heraus, dass der Höhenunterschied zwischen den bei der Strukturierung oxidierten und den umliegenden Bereichen extrem niedrig ist. Beides erschwert die Charakterisierung der resultierenden Strukturen auf diesen Substraten.

Um die Strukturierung hervorzuheben, wurden die Proben wie in Abb. 3.1 schematisch dargestellt, für einige Minuten in wässriger KOH-Lösung (10 Gew.-% KOH, 20 Gew.-% Isopropanol) anisotrop geätzt. Das Isopropanol wirkt dabei als Moderator [SEI90]. Es reduziert die Reaktionsgeschwindigkeit und erlaubt somit eine feinere Kontrolle der Ätztiefe. Darüber hinaus unterdrückt der Zusatz von Isopropanol die Bildung größerer Bläschen des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs, wodurch die Oberflächenrauheit der geätzten Proben deutlich vermindert wird. Zum Abschluss der Behandlung werden die Proben mehrfach mit entionisiertem Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet [SEI90], [BAL05]. Das Silicium in den H- bzw. D-terminierten Bereichen wird bei dieser Behandlung mit fortschreitender Zeit zunehmend abgetragen, während die bei der Strukturierung oxidierten Bereiche praktisch nicht angegriffen werden [PLU00]. Hierbei bleibt anzumerken, dass die H-terminierten Bereiche der Probe auch nach dem anisotropen Ätzprozess weiterhin H-terminiert bleiben [ALL93], [KOL07]. Durch dieses Verfahren ist es möglich, das Muster permanent auf das Substrat zu übertragen und den Höhenunterschied zwischen den strukturierten und den umliegenden Bereichen deutlich zu vergrößern.

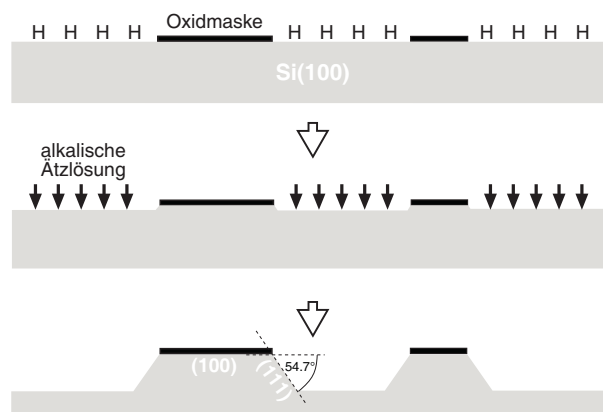


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der Wirkungsweise einer Oxidmaske beim anisotropen Ätzen der H-terminierten Si(100)-Oberfläche.<sup>33</sup>

33 Der Winkel von  $54.7^\circ$  ist darauf zurückzuführen, dass genau dieser Winkel die unterschiedlichen Kristallebenen (Si(100) und Si(111)) einschließt und diese jeweils stark unterschiedliche Ätzgeschwindigkeiten aufweisen. [BAL05]

Die Proben wurden typischerweise bei Raumtemperatur ( $T = 22 - 24^{\circ}\text{C}$ ) für ca. 3 min unter moderatem Rühren mittels eines Magnetrührers in die Ätzlösung gegeben. Die Kontrolle der Temperatur der Ätzlösung ist erforderlich, da die Reaktion eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit besitzt. Eine Erhöhung der Temperatur um ca.  $3^{\circ}\text{C}$  bewirkt dabei bereits eine Verdoppelung der Ätzrate. Unter den hier gewählten Bedingungen beträgt die Ätzrate typischerweise ca. 10 nm/min. Für die gewählte Ätzzeit von 3 min ergaben sich somit Ätztiefen im Bereich zwischen 15 und 30 nm.

### 3.5. Präparation der ODS-Monoschichten

Für die Erzeugung der ODS-Monoschichten wurden zwei unterschiedliche Präparationstechniken verwendet, abhängig davon, ob eine homogene, vollständige Beschichtung erfolgen sollte oder nur eine partielle Beschichtung in Form von ODS-Inseln. Letztere erlaubt durch ihre charakteristische Form eine leichtere Identifizierung mittels AFM.

#### 3.5.1. Probenreinigung

Die Siliciumsubstrate wurden vor der weiteren Verwendung mit Ethanol (p. a.) gereinigt (vgl. Kapitel 3.2.1). Zur Präparation der ODS-Monoschichten wurden die Substrate dann einer Behandlung mit Caro'scher Säure unterzogen.<sup>34</sup> Hierzu wurden die Proben für ca. 20 min in eine siedende Mischung aus 30%igem Wasserstoffperoxid (p. a.) und konzentrierter Schwefelsäure (p. a.) im Massenverhältnis 1:3 gegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung abdekantiert, die Substrate sieben mal mit entionisiertem Wasser gespült und im Argon-Gasstrom getrocknet. Durch diese Behandlung werden die organischen Kontaminationen entfernt und es wird eine maximale Dichte an Silanolgruppen auf der Oberfläche von  $4.6 \text{ nm}^{-2}$  erzeugt [ZHU87].<sup>35</sup> Die Substrate besitzen hiernach einen Wasserkontaktwinkel nahe  $0^{\circ}$ . Die gereinigten Proben wurden unmittelbar nach der Reinigungsprozedur weiterverwendet, um eine erneute Kontamination der Oberfläche zu minimieren.

---

<sup>34</sup> Die hier genannte Caro'sche Säure wird auch als Piranha-Lösung bezeichnet. (s. Kapitel 2.2.2)

<sup>35</sup> Die Konzentration der Hydroxyl-Gruppen auf dem Substrat wird stark durch den Prozess der Reinigung beeinflusst; detaillierte Untersuchungen dazu führten Le Grange *et al.* im Jahre 1993 durch [GRA93].

### 3.5.2. *Präparation partiell beschichteter Siliciumsubstrate*

Zur Präparation der partiell beschichteten Siliciumsubstrate wurde eine 2.5 mM OTS-Lösung mit einem Wassergehalt von ~12 mM verwendet. Hierzu wurden entsprechende Mengen von getrocknetem Toluol und mit Wasser gesättigtem Toluol in einer Glove-Box vorgemischt. Die Beschichtung wurde unter Eiskühlung bei ca. 3 – 5° C durchgeführt, um das Wachstum der Monoschicht in Form von Inseln zu gewährleisten (vgl. Kapitel 2.2.2) [CAR98]. Da das Alter der OTS-Lösung einen starken Einfluss auf das Wachstumsverhalten der ODS-Monoschicht hat [VAL98], [DAH02], wurden 30 mL des Toluol-Wasser-Gemisches im Eisbad zunächst vortemperiert und erst anschließend mit einer Eppendorf-Pipette 29 µL OTS zugegeben. Nach einer Minute Alterung ( $t_0 = 60$  s) der OTS-Lösung wurde dann die Beschichtung durchgeführt.<sup>36</sup> Hierzu wurden die gereinigten, auf einem speziellen Probenhalter fixierten Siliciumproben gleichzeitig in die Beschichtungslösung eingetaucht und nacheinander der Lösung entnommen. Hierbei wurde die Beschichtungslösung moderat gerührt. Nach der Entnahme der einzelnen Proben aus der Beschichtungslösung wurden diese zuerst in einem Toluolbad für ca. 2 min gelagert. Im Anschluss daran wurden die beschichteten Proben für jeweils 60 s mit Toluol und Ethanol gespült. Hierzu wurden die Proben mit einer Kunststoffpinzette in die entsprechende Spüllösung in die Bechergläser getaucht. Das Spülen geschah unter kräftigem Rühren mittels eines Magnetrührers. Abschließend wurden die Proben im Ar-Gasstrom getrocknet [BAU03b].

Wichtig ist es, frisch präparierte Beschichtungslösungen zu verwenden, denn nach ca. 5 min setzt eine Trübung der Beschichtungslösung ein, die durch die fortschreitende Polymerisation des OTS in der Lösung hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 2.2.2). Die Beschichtungen wurden deshalb so durchgeführt, dass das Lösungsalter ( $t_0$ ) etwa 60 s betrug. Es wurden verschiedene Beschichtungszeiten zwischen 2 s und 60 s gewählt. Bei niedrigen Beschichtungszeiten (bis etwa 20 s) konnten so ODS-Inseln präpariert werden, während sich bei längeren Beschichtungszeiten eine nahezu vollständige ODS-Schicht ausbildete.

### 3.5.3. *Präparation vollständig beschichteter Siliciumsubstrate*

Zur Präparation der vollständig beschichteten Siliciumsubstrate wurde eine Beschichtungslösung von 0.5 mM OTS-Lösung in getrocknetem Toluol (s. Kapitel 3.1) verwendet. Die Beschichtungslösung wurde in einem verschließbaren Gefäß unter

---

<sup>36</sup> Mit einer Alterung der Lösung wird der Zeitraum von der Zugabe des Reagenzes (OTS) zum Lösungsmittel bis zur Beschichtung bezeichnet.

Ar-Atmosphäre in der Glove-Box angesetzt. Die zu beschichtende und zuvor gereinigte Probe wurde in die Beschichtungslösung gegeben und das Gefäß verschlossen. Die Dauer der Beschichtung betrug in diesem Fall ca. 18 h, bei einer Temperatur von 7°C.<sup>37</sup> Die beschichteten Substrate wurden anschließend bei Raumtemperatur für jeweils 60 s mit Toluol und Ethanol gereinigt, um physisorbierte OTS-Moleküle oder ODS-Aggregate zu entfernen. Wasserkontaktwinkelmessungen der beschichteten Substrate ergaben einen Wert von 107° der im Bereich des Literaturwerts für vollständig beschichtete Siliciumsubstrate mit ODS-Monoschichten von ~108° liegt [INO98], [DAH07].

### 3.6. Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden mit Hilfe zweier unterschiedlicher experimenteller Apparaturen gewonnen. Primär wurden die Experimente an der in Abb. 3.2 schematisch dargestellten Ultrahochvakuum-Apparatur durchgeführt. Für vergleichende Untersuchungen in UHV und an Luft wurden zunächst die Experimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Im Anschluss daran wurde die Ultrahochvakuum-Apparatur belüftet und die Experimente wiederholt. Ergänzend wurden analoge Experimente an der in Abb. 3.8 beschriebenen Apparatur durchgeführt.

#### 3.6.1. Laserstrukturierung im UHV

Abb. 3.3 zeigt den schematischen Versuchsaufbau der Laserstrukturierung im UHV, welcher im Folgenden als Aufbau I bezeichnet wird. Zur Laserstrukturierung wurde ein Ar<sup>+</sup>-Laser verwendet (Innova 90, Fa. Coherent). Dieser emittiert eine Maximalleistung von etwa 2,2 W im grünen Spektralbereich. Für die Strukturierung wurde die intensivste Emission bei einer Wellenlänge von 514 nm genutzt. Zur Einstellung der zur Strukturierung benötigten Laserleistung wurde ein akusto-optischer Modulator (AOM, Fa. A&A Opto-Electronic) verwendet. Dieser besteht aus einem TeO<sub>2</sub>-Kristall, in welchem mittels eines Erregerpiezos eine stehende Schallwelle erzeugt wird. Die durch die Schallwelle erzeugten periodischen Variationen der Dichte führen dazu, dass eine durch den Kristall laufende Lichtwelle abhängig von ihrer Wellenlänge gebeugt wird. Über eine einstellbare Spannungsquelle konnte die Intensität des Laserstrahls durch das Anlegen einer Spannung von 0 - 5 Volt stufenlos eingestellt werden. Zur Fokussierung des Laserstrahls wurde eine hoch fokussierende Einzellinse (01 LFS 025, Fa. Melles

---

<sup>37</sup> Um hierbei eine Temperatur von 7°C zu gewährleisten, wurde das Probengefäß während der kompletten Beschichtungszeit in einem Laborkühlschrank gelagert.

Griot) mit einer Brennweite von 16 mm verwendet [MEL01]. Diese ist vor einem Quarzfenster (DUV-200, Fa. CARBURN-MDC) außerhalb der Ultrahochvakuum-Kammer montiert. Mit Hilfe eines piezogesteuerten Ablenkspiegels (S-334.2SL, Fa. Physik Instruments) kann der Laserstrahl relativ zur optischen Achse verkippt werden. So ist es möglich, den Laserspot zur Strukturierung über die Probenoberfläche zu bewegen. Dieser piezogesteuerte Ablenkspiegel wurde mittels der zugehörigen Software des Herstellers über ein Controller Modul (Modell E 501, Fa. Physik Instruments) angesteuert.

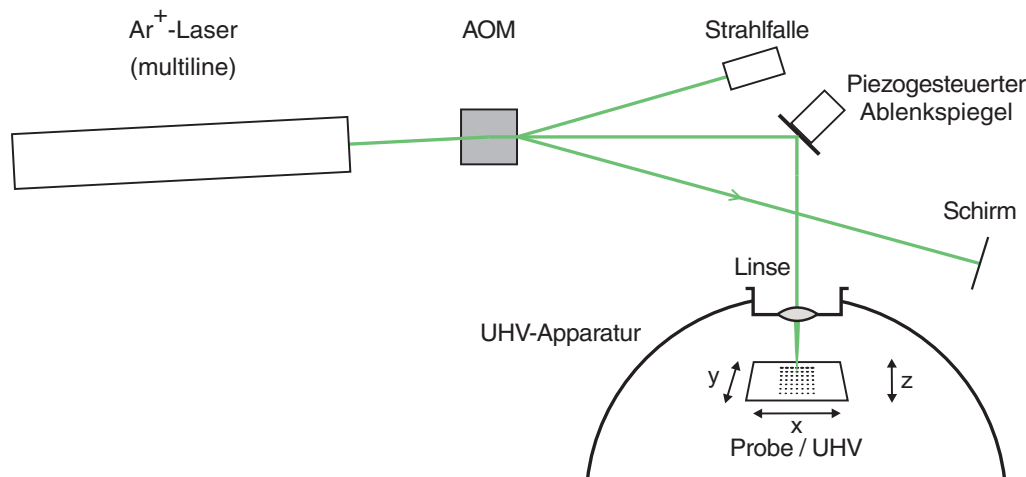


Abb. 3.2.: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Laserstrukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen.

Die Probe kann in einer Probenhalterung über ein Transfersystem (Fa. Omicron) in die Ultrahochvakuum-Kammer ein- bzw. aus dieser herausgeschleust werden, ohne das Vakuum zu brechen. Mit Hilfe eines Manipulators kann die Probe in alle drei Raumrichtungen verschoben sowie um ihre eigene Achse gedreht werden. Dieses erlaubt die Positionierung des Laserspots auf die Probenoberfläche. Der Basisdruck in der Ultrahochvakuum-Kammer lag unterhalb von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Messungen mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS, Modell RGA 300, Fa. Stanford Research Systems) zeigten ein typisches Hintergrundspektrum (s. Kapitel 6.3). Um vergleichbare Strukturierungen mit dem gleichen experimentellen Aufbau an Luft durchführen zu können, wurde die Ultrahochvakuum-Kammer belüftet.

### Bestimmung der effektiven Laserleistung

Sämtliche in dieser Arbeit gemessenen Leistungen wurden mit einem pyroelektrischen Sensor (LM-10, Fa. Coherent) in Verbindung mit einem digitalen Wattmeter (Fieldmaster GS, Fa. Coherent) bestimmt. Das Gerät erlaubt Messungen mit einer absoluten Genauigkeit von  $\pm 6\%$ .<sup>38</sup>

Bedingt durch den experimentellen Aufbau war es nicht möglich, die Laserleistung an der Position der Probe selbst zu messen. Eine Leistungsmessung erfolgte stets unmittelbar vor der hochfokussierenden Linse. Aus diesem Grund mussten zur Bestimmung der effektiven Laserleistung, die während der Strukturierung auf die Probe einwirkt, einige Kalibrierungs- bzw. Korrekturfaktoren ermittelt werden. Einer dieser Faktoren entsprach dem Verlust an Laserleistung beim Durchgang des Lasers durch die hoch fokussierende Linse sowie beim Durchgang durch das Ultrahochvakuum-Fenster. Die Messungen ergaben, dass es sich hierbei um einen konstanten Leistungsverlust von 16.5% handelt.

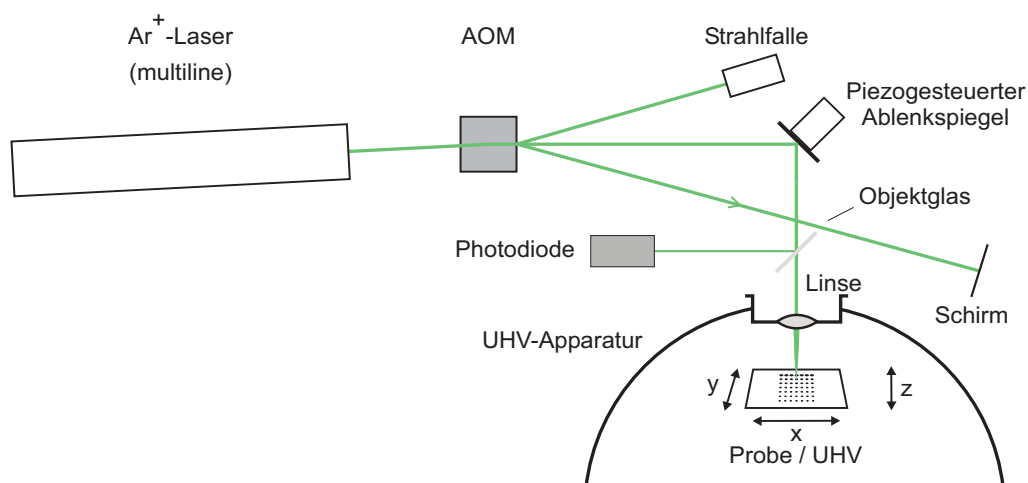


Abb. 3.3.: Schematische Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus der Laserstrukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen zur Bestimmung der effektiv einfallenden Laserleistung.

Ein weiterer zu ermittelnder Korrekturfaktor ergab sich durch die Probe selbst. Da es sich bei den hier verwendeten Proben um stark reflektierende Oberflächen handelte,<sup>39</sup> wurde ein Teil des Lichts zurück in den Laserresonator reflektiert, was einen Leistungsanstieg zur Folge hat. Zudem stellte sich heraus, dass der AOM als eine Art Filter

<sup>38</sup> Persönliche Mitteilung durch Herrn Holger Rebscher (Fa. Coherent).

<sup>39</sup> Die Reflektivität einer Siliciumprobe bei Raumtemperatur entspricht  $R = 0.38$  [CHA01]

fungierte. In Abhängigkeit von der angelegten Spannung am AOM variierte die Leistungsabweichung zwischen 1 und 20% (s. Abb. 3.4). Zur Bestimmung dieser Leistungsabweichung musste der optische Aufbau der Apparatur modifiziert werden. In Abb. 3.3 ist der modifizierte Aufbau zur Bestimmung des Leistungsanstiegs dargestellt. Im Gegensatz zum Aufbau, der in Abb. 3.2 gezeigt wird, wurde hier zusätzlich ein spezielles Objektträgerglas mit Antireflektionsbeschichtung, bei einer Wellenlänge von 514 nm, in den Strahlengang direkt vor der Linse positioniert. Dieses Objektträgerglas lenkte weniger als 0.1 % des einfallenden Laserlichts auf eine photosensitive Diode. Hierdurch war es möglich, Referenzmessungen der Laserleistung sowohl mit als auch ohne Probe durchzuführen.

Zur Bestimmung der Leistungsabweichung die durch Rückreflektion des Lichtes in den Resonator hervorgerufen wird, wurden unterschiedliche Experimente durchgeführt. Zuerst wurden Messungen gemacht, bei denen keine Probe in der Kammer positioniert war. Im Anschluss daran wurden erneute Messungen durchgeführt, bei denen sich eine Probe in der fokalen Ebene des Laserstrahls befand. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 3.4 (links) dargestellt.

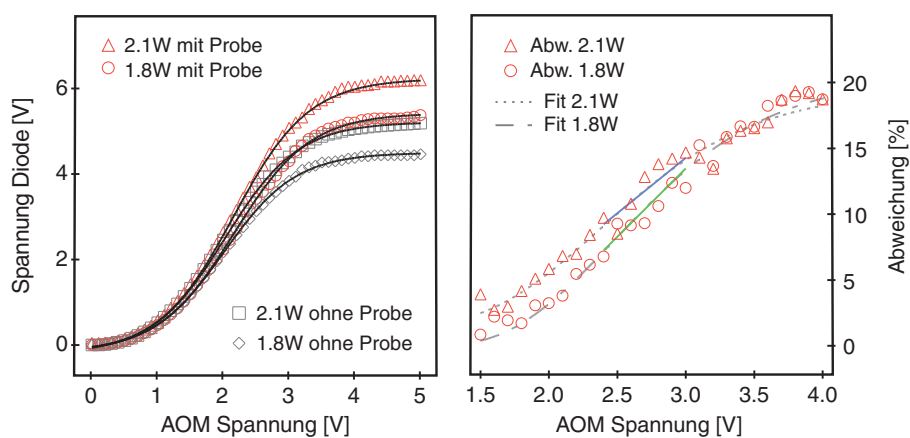


Abb. 3.4.: Abweichung von der Ausgangslaserleistung in Abhängigkeit von der eingestellten AOM Spannung für zwei unterschiedliche Laserausgangsleistungen (Die Geradengleichung für einen linearen Fit zwischen 2.4 V und 3.0 V entspricht für eine Leistung von 2.1 W:  $y=8.4x - 10.9$  mit  $R= 0.9992$  und für 1.8 W:  $y=10.3x - 17.6$  mit  $R= 0.9995$ ).

Bei den Messungen stellte sich heraus, dass die Leistungsabweichungen nicht nur von der angelegten Spannungen am AOM abhängig waren, sondern auch von der Ausgangsleistung des Lasers. Daher wurden unterschiedliche Messungen durchgeführt,

zum einen mit einer Ausgangsleistung von 1.8 W und zum andern mit einer Leistung von 2.1 W. Diese Leistungen liegen im Bereich der Werte, die in den folgenden Strukturierungsexperimenten eingestellt wurden. Es ist anzumerken, dass es sich hierbei um Referenzmessungen handelt, welche in regelmäßigen Abständen wiederholt wurden.

Auf der linken Seite in Abb. 3.4 sind die Ergebnisse der Vergleichsmessungen der beiden unterschiedlichen Laserleistungen mit Probe und ohne Probe in Abhängigkeit von der AOM Spannung zu sehen. Es ist eine deutliche Variation zu erkennen. Die experimentellen Werte wurden jeweils durch eine Sigmoidfunktion der Form:

$$y = base + \frac{max}{\left(1 + \exp\left(\frac{xhalf - x}{rate}\right)\right)} \quad (11)$$

angefittet,<sup>40</sup> die als schwarze Graphen im Diagramm zu erkennen sind. Aus diesen ermittelten Messdaten ist es nun möglich, den prozentualen Leistungsanstieg des Lasers zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 3.4 rechts dargestellt.

Auf der rechten Seite in Abb. 3.4 ist die, durch die Rückreflektion des Laserlichts hervorgerufene, prozentuale Abweichung der Laserleistungen von der gegebenen Ausgangsleistung in Abhängigkeit der AOM Spannung abgebildet. Die rot markierten Punkte entsprechen den prozentualen Abweichungen der einzelnen Messwerte für die jeweilige Ausgangsleistung. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich hierbei über den gesamten Bereich der Messwerte um eine nichtlineare Abhängigkeit handelt.<sup>41</sup> Die gestrichelten Graphen entsprechen den Abweichungen, die auf Grundlage einer sigmoiden Fitfunktion (Gl. (11)) mittels der angefitteten Messwerte berechnet wurden.<sup>42</sup>

Zur Kontrolle wurden ebenfalls Messungen durchgeführt, bei denen nicht die Ausgangsleistung, sondern die Kontaktzeit  $\tau$  des Lasers mit der Probe in Abhängigkeit von der AOM Spannung variiert wurde. Die Messergebnisse wurden ebenfalls wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Ergebnissen hat die Variation der Kontaktzeit im Rahmen des allgemeinen experimentellen Messfehlers nahezu keinen Einfluss auf die prozentuale Abweichung der Laserleistung. Die

---

40 Die Parameter der hier verwendeten Funktion (*base*, *max*, *xhalf* und *rate*) können dem Anhang entnommen werden.

41 Um die in dieser Arbeit verwendeten Laserleistungen einzustellen, wurde der AOM mit Spannungen zwischen 2.5 und 3.0 V betrieben. In genau diesem Bereich verhält sich die prozentuale Abweichung in Abhängigkeit von der AOM Spannung nahezu linear. Somit ist es möglich diesen Bereich linear anzufitten. Die sich daraus ergebenden Geradengleichungen sind ebenfalls rechts in Abb. 3.4 abgebildet. Diese stimmen mit den sigmoiden Fitfunktionen in denen von uns betrachteten Bereichen sehr gut über ein, wie man dem Korrelationskoeffizienten in Abb. 3.4 rechts entnehmen kann.

42 Die Parameter der einzelnen Funktionen (*base*, *max*, *xhalf* und *rate*) können dem Anhang entnommen werden.



Ergebnisse dieser Messungen sowie die berechneten prozentualen Abweichungen der Laserleistung sind in Abb. 3.5 dargestellt.

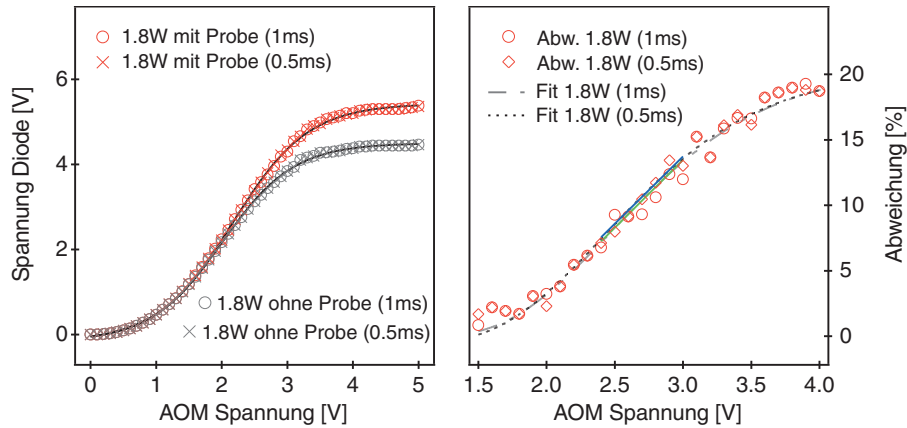


Abb. 3.5.: Abweichung von der Ausgangslaserleistung in Abhängigkeit von der eingestellten AOM Spannung für zwei unterschiedliche Kontaktzeiten ( $O = 1 \text{ ms}$  und  $X = 0.5 \text{ ms}$ ) bei konstanter Laserausgangsleistung (Die Geradengleichung für einen linearen Fit zwischen  $2.4 \text{ V}$  und  $3.0 \text{ V}$  entspricht für einen Kontaktzeit von  $1 \text{ ms}$ :  $y = 10.3x - 17.2$  mit  $R = 0.9994$  und für  $0.5 \text{ ms}$ :  $y = 10.3x - 17.6$  mit  $R = 0.9996$ ).

### Bestimmung des Spotdurchmessers

Die Analyse des Laserspotdurchmessers in der fokalen Ebene der Linse erfolgte durch ein Messgerät der Firma Coherent (Beam Master BM-3). Das Gerät ermittelt den Laserspotdurchmesser nach der *Knife-Edge* Methode mittels mehrerer Schnittkanten. Darüber hinaus ist es ebenfalls in der Lage, eine extrapolierte zwei-dimensionale Intensitätsverteilung des Laserstrahls darzustellen.<sup>43</sup> Die Genauigkeit des Messgeräts liegt bei  $\pm 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ .

Zur Analyse des Laserspotdurchmessers innerhalb der Ultrahochvakuum-Apparatur musste diese zuvor belüftet werden. Nachdem die Kammer belüftet wurde und eines der UHV-Fenster entfernt war, war es möglich eine Analyse des Laserstrahls in der fokalen Ebene durchzuführen. Das Messgerät wurde hierfür an ein Stativ montiert und auf einem Mikrometertisch befestigt. Dieser ermöglichte es, das Messgerät auf der optische Achse durch die fokale Ebene des Lasers zu bewegen.

<sup>43</sup> Eine Beispieldarstellung der extrapolierten zweidimensionalen Intensitätsverteilung des Laserstrahls kann dem Anhang in Kapitel 6.3 entnommen werden.

## Experimentelles

Es wurde ein minimaler Spotdurchmesser von  $11.7 \pm 0.1 \mu\text{m}$  bestimmt. Der durchschnittliche Spotdurchmesser betrug  $12.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ . Das Strahlprofil war in der fokalen Ebene nahezu gaußförmig (s. Kapitel 6.3). Dieser gemessene Wert stimmt sehr gut mit dem für diese Linse spezifizierten Laserspotdurchmesser von  $12 \pm 0.5 \mu\text{m}$  überein.<sup>44</sup>

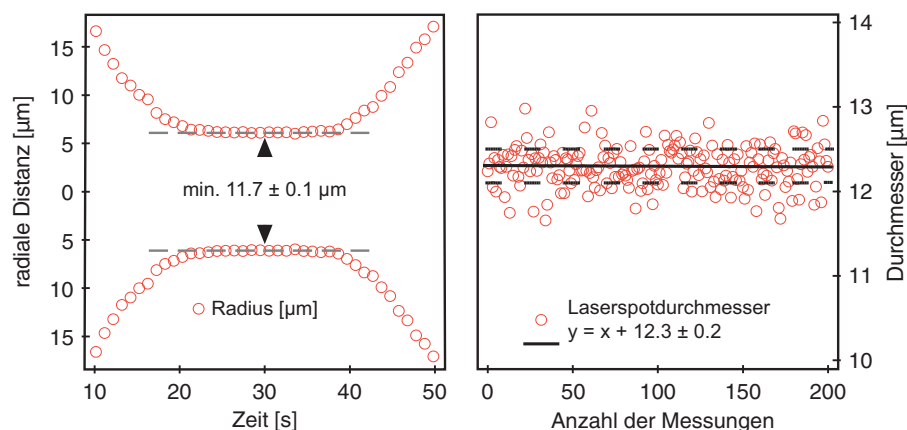


Abb. 3.6.: Gemessenes Strahlprofil beim Durchfahren durch die fokale Ebene (links) und in der fokalen Ebene (rechts).

### Die Probenjustage

Um die Probenoberfläche zunächst grob in den Bereich der fokalen Ebene zu bringen, wurde die reflektierende Eigenschaft des Siliciumsubstrats selbst genutzt. Der von der Probe reflektierte Laserstrahl durchläuft den Strahlengang rückwärts und wird schließlich am AOM reflektiert und auf einen Schirm gelenkt (Abb. 3.2 sowie Abb. 3.3). Die Größe des auf dem Schirm zu beobachtenden Lichtpunktes durchläuft ein Minimum, wenn die Probenoberfläche durch die Fokusebene bewegt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur dann, wenn sich die Probenoberfläche in der fokalen Ebene der Linse befindet, der reflektierte Laserstrahl kollimiert ist.

Zur groben Justage wurde zunächst die Probe mit Hilfe des Manipulators an die Linse angenähert, bis die Größe des Spots auf dem Schirm minimal war.<sup>45</sup> Dann wurde die Probe mit Hilfe des Manipulators einige Millimeter horizontal in der Ebene bewegt und

<sup>44</sup> Laut Angaben der Fa. Melles Griot erzeugt die hoch fokussierende Linse mittels eines Laserstahls mit einem Durchmesser von 2 mm einen Laserspot mit einem Durchmesser von  $12 \pm 0.5 \mu\text{m}$  (bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e^2$ ) [MEL01].

<sup>45</sup> Die Abschätzung des Minimums fand mit dem Auge statt. Zur besseren Bestimmung des Minimums wurde zusätzlich der Beam Master BM-3 der Firma Coherent verwendet, jedoch war die Intensität des reflektierten Laserstrahls zu gering um eine Auswertung der Messung durchzuführen.

dabei die Größe des Spots beobachtet. Veränderte sich dieser, so konnte davon ausgegangen werden, dass die Probenoberfläche nicht parallel zur fokalen Ebene bzw. senkrecht zur optischen Achse der Linse lag. Durch ein Drehen des Manipulators wurde die Verkipfung der Probenoberfläche so ausgeglichen, dass sich bei einer Bewegung der Probe die Größe des Spots nicht mehr sichtbar änderte.

Zur weiteren Justage wurde dann das laserinduzierte lokale Anschmelzen des Substrates genutzt. Dafür wurde die Leistung des Lasers so gewählt, dass eine Bestrahlung der Probenoberfläche ein sofortiges Schmelzen zur Folge hatte.<sup>46</sup> Um jedoch ein zu starkes Aufheizen der Probe durch eine permanente Bestrahlung der Probe zu verhindern, wurde diese Justage nicht mit einem kontinuierlichen Laserstrahl, sondern mit einem Laserpuls der Länge 100 ms durchgeführt. Die Probe wurden nun nach der groben Vorpositionierung mit einem Laserpuls beleuchtet. So lange kein Anschmelzen der Probe zu erkennen war, wurde diese nach jeder Beleuchtung erneut vertikal zur fokalen Ebene bewegt, bis ein Anschmelzen der Probe eintrat. Das Anschmelzen der Probenoberfläche war deutlich durch die Reflektion des Laserstrahls auf dem Schirm zu erkennen.

Um nach dieser Justage nun mit der Strukturierung beginnen zu können, wurde die Probe mit Hilfe des Manipulators einige Mikrometer horizontal verschoben, wodurch sich die Position in der fokalen Ebene nicht änderte.

### **Die Erzeugung der Punktstrukturen**

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Balgar et al. [BAL04], [BAL05], [BAL06], [BAL06b] (vergl. Kapitel 2.3) wurden in dieser Arbeit nicht Linien, sondern kreisförmige Strukturen auf den Proben erzeugt. Die Erzeugung dieser kreisförmigen Strukturen wurde realisiert, indem die Proben für eine definierte Zeit im Bereich von Mikro- bis Millisekunden (15  $\mu$ s- 50 ms) mit einer definierten Laserleistung an einer Position belichtet wurden. Dafür wurde ein Pulsgenerator (HP 3320) verwendet. Der erzeugte Puls wurde als Steuersignal für den AOM verwendet, wodurch dieser für eine definierte Zeit (Pulslänge) den Laserstrahl zur Probe durchließ. Die Längen der eingestellten Pulse von 15  $\mu$ s bis 50 ms wurden mittels eines digitalen Speicher-Oszilloskops (Tektronix TDS 3052) vermessen und kontrolliert. Die Ansprechzeit des verwendeten AOMs liegt im Bereich von wenigen Mikrosekunden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Belichtungszeit der Pulslänge entspricht.<sup>47</sup>

---

<sup>46</sup> Die Leistung lag typischerweise im Bereich um 1350mW.

<sup>47</sup> Dies wurde exemplarisch durch Messung mit einer Photodiode überprüft (siehe Abb. 3.3).

Da es bedingt durch den experimentellen Aufbau (vgl. Abb. 3.2 und Abb. 3.3) nicht möglich war, die Probe während der Strukturierung zu bewegen, musste in diesem Fall der Laser bewegt werden. Bewegt man nun einen Laser orthogonal zur optischen Achse über eine fokussierende Linse, so bewegt sich die fokale Ebene des Laserspots auf einer Sphäre, wie es in Abb. 3.7 schematisch dargestellt ist. Aus diesem Grund war es nur auf einem sehr eng begrenzten Bereich auf der Probe möglich, eine Strukturierung durchzuführen.<sup>48</sup> Hierfür wurde die Probe wie zuvor beschrieben positioniert und anschließend mit Laserpulsen von 15  $\mu$ s bis 50 ms beleuchtet, wobei für die jeweiligen Pulslängen sieben Positionen belichtet und strukturiert wurden. Zur Erzeugung dieser sieben horizontal angeordneten Punkte wurde der Laser zusätzlich zur optischen Achse auf sechs weitere Positionen dicht an der optischen Achse positioniert. Nach dem diese sieben Positionen belichtet waren, wurde die Probe mit Hilfe des Manipulators vertikal verschoben, neu justiert und erneut belichtet. Dieser Prozess wurde so lange wiederholt, bis alle gewünschten Pulslängen verwendet wurden. Das resultierende Punktmuster ist in Abb. 3.7 schematisch dargestellt.

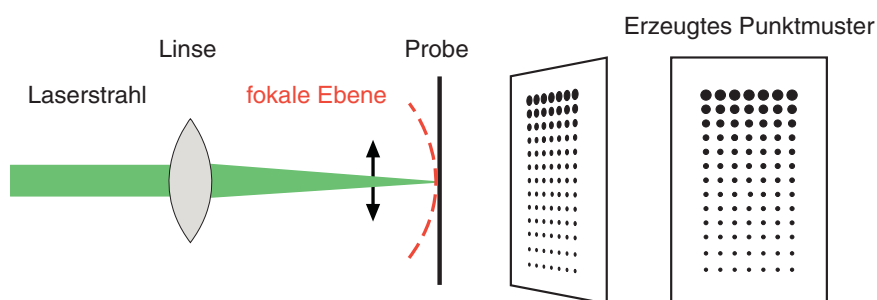


Abb. 3.7.: Schematische Darstellung der Fokussierung des Laserstrahls auf die Probenoberfläche. Nur bei senkrechtem Einfall des Laserstrahls auf die Linse (optische Achse) befindet sich die Probenoberfläche in der fokalen Ebene.

### 3.6.2. Laserstrukturierung an Luft

Für die Laserstrukturierungsexperimente an Luft wurde ein Ar<sup>+</sup>-Laser der Firma Coherent (Innova 310, Innova 400) verwendet. Diese emittieren eine Maximalleistung von etwa 10 W im grünen und blauen Spektralbereich (*Multiline*-Betrieb). Für die Strukturierung wurde die intensivste Emission bei einer Wellenlänge von 514 nm genutzt. Zur genauen Einstellung der zur Strukturierung benötigten Laserleistung wurde

---

<sup>48</sup> Weiterführende Untersuchungen dazu führten Mathieu et al. durch [MAT06].

ein temperaturstabilisierter akusto-optischer Filter (*acousto optical tunable filter*, Modell AOTF.nc, Fa. AA Opto-Electronic) verwendet. Dieser besteht wie ein AOM aus einem  $\text{TeO}_2$ -Kristall, in welchem mittels eines Erregerpiezos eine stehende Schallwelle erzeugt wird. Die durch die Schallwelle erzeugten periodischen Variationen der Dichte führen dazu, dass eine durch den Kristall laufende Lichtwelle abhängig von ihrer Wellenlänge gebeugt wird. Über eine einstellbare Spannungsquelle konnte die Intensität der ausgewählten Strahlung stufenlos eingestellt werden. In Abb. 3.8 ist der für diese Strukturierungen verwendete Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Der hier abgebildete Versuchsaufbau wird im Folgenden als Aufbau II bezeichnet.

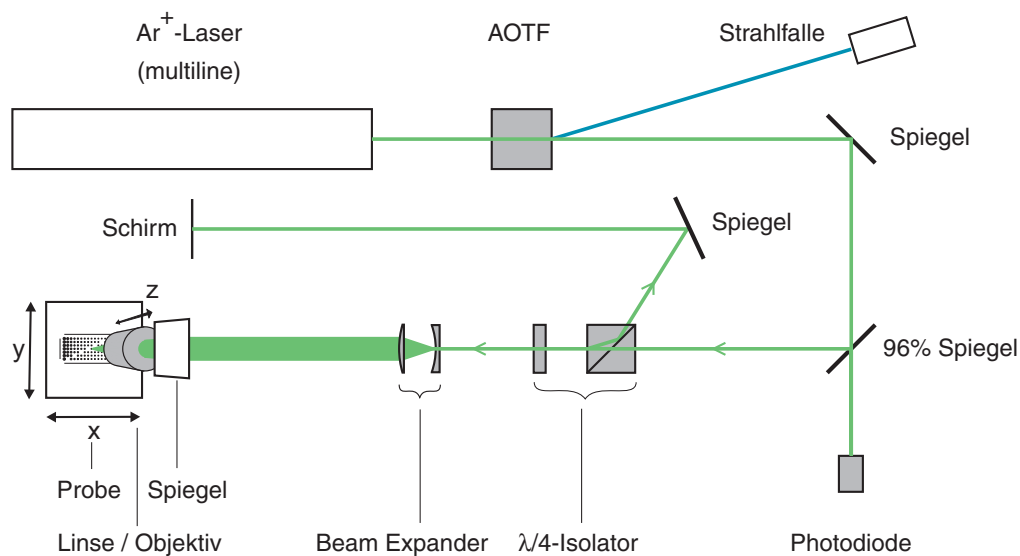


Abb. 3.8.: Versuchsaufbau zur Laserstrukturierung an Luft.

Über zwei Spiegel wurde der Laserstrahl umgelenkt und dann durch eine optische Diode (in diesem Fall ein so genannter  $\lambda/4$ -Isolator), bestehend aus einem Strahlteilerwürfel und einem  $\lambda/4$ -Plättchen geführt. Diese optische Anordnung hatte die Funktion, das an der Probe reflektierte Licht aus dem Strahlengang herauszulenken, um eine Rückreflektion des Lasers zu vermeiden. Da eine Rückreflektion des Laserlichts von der Substratoberfläche zurück in den Resonator des Lasers zu einem Leistungsanstieg von 1 bis ca. 20% führt (vgl. Kapitel 3.6.1). Der Leistungsanstieg ist sowohl von der Reflektivität der Proben,<sup>49</sup> als auch ihrer Ausrichtung sowie der Einstellung des AOTFs, abhängig. Der  $\lambda/4$ -Isolator verhinderte eine solche Rückreflektion in den Laser und schließt somit einen Leistungsanstieg während der Strukturierung aus.

49 Bei den hier verwendeten Siliciumsubstraten beträgt die Reflektivität  $R = 0.38$  [CHA01].

## Experimentelles

---

Anschließend wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines galileischen Strahlaufweiters aufgeweitet. Es wurde ein 4-fach Strahlaufweiter bestehend aus einer plankonkaven Streulinse ( $f = -20$  mm) und einer plankonvexen Sammellinse ( $f = 80$  mm) verwendet (Fa. Linos). Der Abstand beider Linsen wurde mit einem Verschiebetisch so eingestellt, dass ein kollimierter Strahl entsteht. Mit Hilfe einer so genannten „*shear plate*“ (Fa. Melles-Griot) konnte der korrekte Abstand der Linsen anhand eines Interferenzmusters überprüft werden.

Schließlich wurde der aufgeweitete Laserstrahl mit einem weiteren Spiegel nach unten gelenkt und dann mit Hilfe einer hoch fokussierenden Linse (01 LFS 025, Fa. Melles Griot) bzw. eines konventionellen Transmissions-Mikroskopobjektivs ( $NA = 0.25$ ; Fa. Spindler & Hoyer) auf die Probe fokussiert. Um die Probenoberfläche genau in den Fokus zu bringen, konnte die Linse bzw. das Mikroskopobjektiv in der Höhe verstellt werden. Hierfür wurde ein mit einem Schrittmotor betriebener Linear-Verschiebetisch (Model MT-65, Fa. Micos) verwendet.

Der gesamte Versuchsaufbau befand sich zur Schwingungsdämpfung auf einer Marmorplatte, die auf luftgedämpften Kissen gelagert war.

### **Bestimmung der effektiven Laserleistung**

Bedingt durch den experimentellen Aufbau war es ebenfalls nicht möglich, die Laserleistung unmittelbar vor der Strukturierung direkt an der Position der Probe selbst zu messen. Eine Leistungsmessung erfolgte stets unmittelbar vor der hochfokussierenden Linse bzw. vor dem Mikroskopobjektiv. Aus diesem Grund musste zur Bestimmung der effektiven Laserleistung, die während der Strukturierung auf die Probe trifft, ein Kalibrierungsfaktor ermittelt werden. Dieser Faktor entsprach dem Verlust an Laserleistung durch die Reflektion des Laserstrahls am Spiegel direkt vor der Linse sowie dem Verlust beim Durchgang des Lasers durch die hoch fokussierende Linse und durch das Transmissions-Mikroskopobjektiv selbst.

Zur Bestimmung des Kalibrierungsfaktors wurden zum einen die Leistungen an der Position direkt vor dem Spiegel und der Linse/Objektiv und zum anderen an der Position hinter der Linse (Probenposition, s. Abb. 3.8) in Abhängigkeit der AOTF Versorgungsspannung gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 3.9 dargestellt.

Die Messungen ergaben, dass es sich hierbei um einen konstanten Leistungsverlust von  $8.8 \pm 0.3$  % handelt.

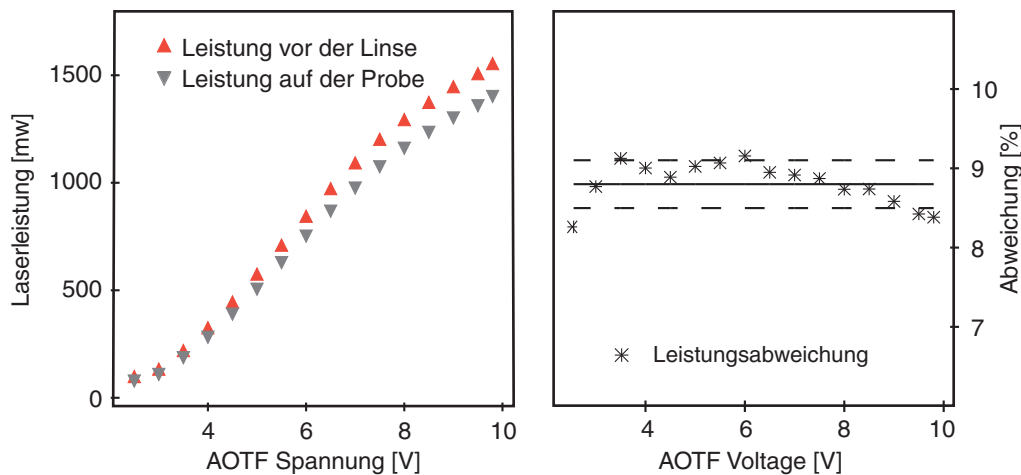


Abb. 3.9.: Abweichung von der effektiven Laserleistung bei der Strukturierung an Luft in Abhängigkeit von der AOTF Versorgungsspannung (mittlere Abweichung =  $8.8 \pm 0.3$  %).

### Bestimmung des Spotdurchmessers

Die Analyse des Laserspotdurchmessers in der fokalen Ebene der Linse bzw. des Objektivs erfolgte ebenfalls mit dem Beam Master BM-3 (Fa. Coherent). Das Gerät ermittelt den Laserspotdurchmesser nach der *Knife-Edge*-Methode mittels mehrerer Schnittkanten. Die Genauigkeit des Messgeräts liegt bei  $\pm 0.1 \mu\text{m}$ . Das Messgerät wurde unter der Linse bzw. dem Objektiv platziert und die Linse bzw. das Objektiv mit konstanter Geschwindigkeit auf das Messgerät zubewegt, um das Strahlprofil in der Fokusebene zu bestimmen.

Es wurde ein minimaler Spotdurchmesser von  $7 \pm 0.1 \mu\text{m}$  für die hochfokussierende Linse und  $2.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$  für das hochfokussierende Transmissions-Mikroskopobjektiv bestimmt. Das Strahlprofil war in beiden Fällen in der Fokusebene nahezu gaußförmig.<sup>50</sup>

Zum Vergleich mit dem experimentell bestimmten Spotdurchmesser soll im folgenden der Spotdurchmesser exemplarisch für das Objektiv theoretisch nach den Gleichungen (12) bis (15) berechnet werden.

Der in dieser Arbeit für die Strukturierung verwendete Laserstrahl besitzt näherungsweise ein rotationssymmetrisches gaußförmiges Strahlprofil mit einem Intensitätsmaximum auf der optischen Achse (vgl. Kapitel 6.2, Abb. 6.2).  $\omega_{2e}$  beschreibt den

<sup>50</sup> Die Ergebnisse der hier angeführten Analyse des Laserstrahls in der fokalen Ebene ist im Anhang aufgeführt (s. Kapitel 6.2)

## Experimentelles

---

Strahlradius des Lasers, an dem die maximale Intensität  $I_{max}$  auf einen Wert von  $1/e^2$  abgefallen ist, dieses entspricht in etwa einem Abfall auf 13.5% der maximalen Laserintensität. Fokussiert man nun einen solchen Laserstrahl, so bildet sich im Brennpunkt der verwendeten fokussierenden Optik eine Strahltaile mit einem minimalen Strahldurchmesser  $d$  aus (vgl. Kapitel 2.4. Abb. 2.10). Dieser ergibt sich durch folgende Beziehung [MEL01], [STE03], [BAL05], [HAR06]:

$$d = K \cdot M^2 \cdot \frac{\lambda}{2 \cdot NA} \quad (12)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Die Konstante  $M^2$  wird Beugungsmaßzahl genannt. Sie berücksichtigt die Divergenz des Laserstrahls. Für einen idealen Laserstrahl mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung ergibt sich für  $M^2$  ein Wert von  $M^2 = 1$  [EIC03].  $NA$  entspricht der Numerischen Apertur. Sie ergibt sich aus der freien Blendenöffnung  $CA$ ,<sup>51</sup> und der Brennweite  $f$ , wobei

$$NA = \frac{CA}{2f} \quad (13)$$

An Luft ist die numerische Apertur immer kleiner als eins. Die Konstante  $K$  ist spezifisch für den jeweiligen optischen Aufbau und berücksichtigt die Tatsache, dass ein Laserstrahl besser fokussiert wird, wenn dieser den zur Verfügung stehenden Öffnungsdurchmesser des Objektivs  $d_t$  voll ausnutzt. Das Verhältnis vom Durchmesser des einfallenden Strahls  $d_0$ <sup>52</sup> zu diesem limitierenden Durchmesser des Objektivs wird als *truncation ratio*  $T_r$  bezeichnet:

$$T_r = \frac{d_0}{d_t} \quad (14)$$

Die Konstante  $K$ , die typischerweise Werte größer 1 annimmt, hängt von diesem Verhältnis ab und kann über folgende Beziehung berechnet werden [MEL01]:

$$K_{1/e^2} = 1.6449 + \frac{0.6460}{(T_r - 0.2816)^{1.821}} - \frac{0.5320}{(T_r - 0.2816)^{1.891}} \quad (15)$$

Für ein *truncation ratio* von 1 ergibt sich ein Wert für  $K$  von  $K = 1.8$ .

---

<sup>51</sup> Dieses entspricht dem prinzipiell nutzbaren Durchmesser des Objektivs.

<sup>52</sup>  $d_0$  entspricht dem Durchmesser des Laserstrahls bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e^2$ .



So ergibt sich nun für einen einfallenden Laserstrahl mit einem Durchmesser von etwa 1.8 mm,<sup>53</sup> unter der Verwendung eines Objektivs mit einer numerischen Apertur von  $NA = 0.25$  nach (Gl 12) ein theoretischer Spotdurchmesser von 2.3  $\mu\text{m}$ .<sup>54</sup>

### **Die Bewegung der Probe**

Die Strukturen wurden auf den Proben erzeugt, indem diese unter dem Objektiv in der Fokusebene bewegt wurden. Hierfür wurde eine „Bühne“ aus zwei Linear-Verschiebetischen (Modell MT-65, Fa. Micos) verwendet, die um 90° versetzt übereinander montiert waren. Diese Verschiebetische besitzen einen maximalen Verfahrweg von 25 mm. Die Maximalgeschwindigkeit beträgt 25 mm/s. Die Motoren können maximal mit 320 mm/s<sup>2</sup> beschleunigt werden. Die Schrittmotorsteuerung (Model SMC-Compact, Fa. Micos) erlaubte eine minimale Schrittweite von 100 nm im so genannten „closed-loop“-Betrieb, bei dem der Verfahrweg über einen Entfernungsmesser an den Verschiebetischen kontrolliert wurde. Die Steuerung der Schrittmotoren erfolgte mit Hilfe der Positionierungssoftware *WinPos* (ITK Dr. Kassen GmbH, Version 1.083) auf einem PC-System. Hiermit konnten relative und absolute Bewegungen der drei Verschiebetische mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen programmgesteuert in einer Sequenz ausgeführt werden. Ebenso konnte über eine I/O-Karte in der Schrittmotorsteuerung der AOTF digital geschaltet und so der Laserstrahl während der Strukturierung ein- und ausgeschaltet werden.

### **Die Probenjustage**

Um die Probenoberfläche zunächst grob in den Bereich der fokalen Ebene zu bringen, wurde wiederum die reflektierende Eigenschaft des Siliciumsubstrats selbst genutzt. Der von der Probe reflektierte Laserstrahl durchläuft den Strahlengang rückwärts und wird schließlich durch den AOTF auf einen Schirm gelenkt (Abb. 3.8). Es hat sich gezeigt, dass die Größe des auf dem Schirm zu beobachtenden Lichtpunktes ein Minimum durchläuft, wenn die Probenoberfläche durch die Fokusebene bewegt wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur dann wenn sich die Probenoberfläche in der fokalen Ebene der Linse befindet der reflektiert Laserstrahl kollimiert ist.

Zur groben Justage wurde die Linse bzw. das Objektiv an die Probe angenähert, bis die Größe des Spots auf dem Schirm minimal war.<sup>55</sup> Dann wurde die Probe über die

---

53 Der Durchmesser entspricht dem Durchmesser des Laserstrahls bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e^2$ .

54 Weitere für die Berechnung verwendete Parameter:  $d_0 = 7.2$  mm,  $d_i = 7.2$  mm (beide bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e^2$ ),  $\lambda = 514$  nm,  $M^2 = 1.2$  [MEL01].

55 Die Abschätzung des Minimums fand mit dem Auge statt. Zur besseren Bestimmung des Minimums wurde ebenfalls der Beam Master BM-3 verwendet, jedoch war die Intensität des reflektierten Laserstrahls zu gering um eine genaue Messung durchzuführen.

Verschiebetische einige Millimeter in der Ebene bewegt und dabei die Größe des Spots beobachtet. Veränderte sich dieser, so konnte davon ausgegangen werden, dass die Probenoberfläche nicht parallel zur Fokusebene lag. Durch Verstellen der Mikrometerschrauben des kippbaren Probentisches wurde die Schräglage dann so ausgeglichen, dass sich bei einer Bewegung der Probe die Größe des Spots nicht mehr sichtbar änderte.

Zur weiteren Justage wurde dann das lokale Anschmelzen des Substrates genutzt. Dafür wurden die Leistung des Lasers so gewählt, dass eine Bestrahlung der Probenoberfläche sofortiges lokales Schmelzen zur Folge hatte.<sup>56</sup> In Abhängigkeit des fokussierenden Elements (Objektiv oder Linse) wurden zwei verschiedene Methoden verwendet.

Die Fokusjustage der Strukturierung unter der Verwendung des Objektivs ( $NA = 0.25$ ) wurde wie folgt durchgeführt: Die Probe wurde mit dem Laser bestrahlt und dabei kontinuierlich in Schritten von 100 nm auf das Objektiv zu bewegt, bis die Probenoberfläche schlagartig zu schmelzen begann, was sich als plötzlich auftretendes flackerndes Leuchten in Nähe der Probenoberfläche bemerkbar machte. Der Laser wurde zunächst abgeblendet und das Objektiv dann um wenige Mikrometer bewegt, um die Probenoberfläche aus der Fokusebene zu bringen. Danach wurde der Laserstrahl erneut freigegeben und die Probe in kleinen Schritten (wiederum um 100 nm) langsam vom Objektiv weg auf die fokale Ebene zu bewegt, bis ein erneutes Anschmelzen der Probenoberfläche zu beobachten war. Die zugehörigen Höhen (Z-Position des Objektivs, s. Abb. 3.8) wurden notiert und das Verfahren mehrfach an verschiedenen Stellen auf der Probe wiederholt, wobei sich jeweils von beiden Seiten der fokalen Ebene angenähert wurde. Aus dem Mittelwert der jeweils beiden pro Position auf der Probe notierten Werte ergab sich die Höhe, bei der sich die Probenoberfläche genau in der Fokusebene befand.<sup>57</sup> Sollten diese an unterschiedlichen Positionen der Probe nicht identisch sein, muss eine erneute Ausrichtung des Substrats vorgenommen und die Prozedur nochmals durchlaufen werden.

Zur Fokusjustage unter Verwendung der hochfokussierenden Linse wurde die beschriebene Prozedur ein wenig abgewandelt. Um ein zu starkes Aufheizen der Probe durch eine permanente Bestrahlung der Probe zu verhindern, wurde diese Justage nicht mit einem kontinuierlichen Laserstrahl, sondern mit Laserpulsen der Länge 100 ms

---

<sup>56</sup> Die Leistung lag typischerweise im Bereich um 1 W für die hochfokussierende Linse und um 320-350 mW für das Objektiv ( $NA = 0.25$ ).

<sup>57</sup> Weitere Details zur Fokusjustage unter Verwendung eines Transmissions-Mikroskopobjektivs können der folgenden Literatur entnommen werden: [KLI06]

durchgeführt.<sup>58</sup> Die Probe wurden nach der groben Vorpositionierung mit Laserpulsen beleuchtet. So lange kein Anschmelzen der Probe zu erkennen war, wurde die Linse nach jeder Beleuchtung erneut in 100 nm Schritten auf die Probe zu bewegt, bis sich die Probe im Bereich der fokalen Ebene befand und ein Anschmelzen der Probenoberfläche eintrat. Dieses war deutlich durch die Reflektion des Laserstrahls auf dem Schirm zu erkennen (vgl. Abb. 3.8). Dann wurde die Linse um wenige Mikrometer auf die Probe zu bewegt, um die Probenoberfläche erneut aus der Fokusebene zu bringen. Anschließend wurde die Probe wieder mit Laserpulsen belichtet und die Linse jeweils in 100 nm Schritten langsam von der Probe wegbewegt, bis ein erneutes Anschmelzen der Probenoberfläche zu beobachten war. Die zugehörige Höhe (Z-Position der Linse, s. Abb. 3.8) wurde notiert und das Verfahren an einer neuen Position der Probeoberfläche wiederholt, wobei aber die Probe von der jeweils anderen Seite in die Fokusebene bewegt wurde. Aus dem Mittelwert der jeweils beiden notierten Werte ergibt sich die Höhe, bei der sich die Probenoberfläche genau in der Fokusebene befindet.

Dieses Verfahren wurde an mehreren Stellen auf der Probe wiederholt und schließlich deren Neigung zur Fokusebene ausgeglichen. Durch die beschriebenen Verfahren konnten die Proben mit einer Abweichung von ca.  $\pm 0.5 \mu\text{m}$  in der Fokusebene justiert werden.

### **Die Erzeugung von Punktstrukturen**

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Balgar et al. [BAL04], [BAL05], [BAL06], [BAL06b] (vergl. Kapitel 2.3) wurden in dieser Arbeit nicht Linien geschrieben, sondern kreisförmige Strukturen auf den Proben erzeugt. Die Erzeugung dieser kreisförmigen Strukturen wurde realisiert, indem die Proben für eine definierte Zeit im Bereich von Mikro- bis Millisekunden (15  $\mu\text{s}$ - 50 ms) mit einer definierten Laserleistung an einer Stelle belichtet wurden. Zur Erzeugung dieser Laserpulse wurde ein Pulsgenerator (HP 3320) verwendet. Diese Pulse wurden als Steuersignal für den AOTF verwendet, wodurch dieser für eine definierte Zeit den Laserstrahl zur Probe durchließ. Die eingestellten Pulslängen (15  $\mu\text{s}$  bis 50 ms) wurden mit einem digitalem Speicher-Oszilloskop (Tektronix TDS 3052) überprüft. Die Ansprechzeit des verwendeten AOTF's liegt im Bereich von wenigen Mikrosekunden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Belichtungszeit der Pulslänge entspricht.<sup>59</sup>

Bei der Strukturierung an Luft Bedingungen unter Verwendung des experimentellen Aufbaus aus Abb. 3.8 wurde typischerweise ein Punktmuster erzeugt wie es in Abb. 3.10

---

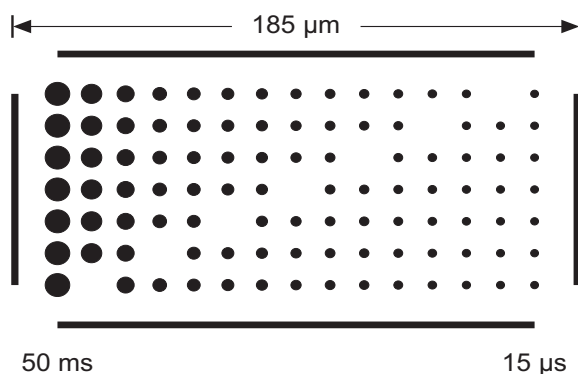
<sup>58</sup> Die hierfür verwendete Laserleistung lag im Bereich zwischen 950 - 1100 mW.

<sup>59</sup> Dies wurde exemplarisch durch Messung mit einer Photodiode überprüft (siehe Abb. 3.8).

## Experimentelles

---

schematisch dargestellt ist. Hierbei wurden die Proben auf einer Länge von  $185\ \mu\text{m}$  mit Laserpulsen von  $15\ \mu\text{s}$  bis  $50\ \text{ms}$  beleuchtet. Wobei die Pulse mit den jeweiligen Pulslängen sieben bzw. sechs mal wiederholt wurde. Das Auslassen eines Punktes in jeder zweiten Reihe diente zur besseren Orientierung bei der späteren Charakterisierung mittels LFM bzw. AFM.



*Abb. 3.10.: Schematische Darstellung der erzeugten Punktmuster bei der Strukturierung an Luft mit dem in Abb. 3.8 abgebildeten Laseraufbau.*

### 3.7. Charakterisierung der Proben

#### 3.7.1. Ellipsometrie

Ellipsometrische Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke der SAMs und der nativen und thermisch erzeugten Oxidschichten wurden mit einem EL X 02C (Fa. Dr. Riss Ellipsometerbau) durchgeführt. Die Wellenlänge des verwendeten Lasers betrug  $632.8\ \text{nm}$ . Ein typischer Einfallswinkel und Reflektionswinkel des Laserstrahls für die Messungen lag bei  $70^\circ$ . Die Proben wurden jeweils vor und nach der Beschichtung vermessen. Die Analyse der Daten erfolgte unter Annahme eines Einschichtmodells wie in der Literatur beschrieben [WAS89b]. Die Schichtdicken wurden typischerweise an fünf unterschiedlichen Positionen bestimmt und gemittelt.

### **3.7.2. Rasterkraftmikroskopie**

Die primäre Untersuchungsmethode war die Rasterkraftmikroskopie. Hierfür standen ein Autoprobe CP Research (Fa. Veeco) mit einem 100  $\mu\text{m}$ -Scanner und ein Nanoscope IIIa (Fa. Veeco) mit einem 10  $\mu\text{m}$ -Scanner zur Verfügung. Soweit nicht anders angegeben, ist in den AFM-Aufnahmen die Topographie dargestellt. Messungen wurden entweder im Contact-Mode oder im Tapping-Mode mit kommerziellen Cantilevern (Typ CSC-11, Fa. Anfatec) durchgeführt. Die Höhenmessungen wurden, soweit möglich, im Contact-Mode durchgeführt. Die Aufarbeitung der AFM-Messdaten erfolgte mittels des Programms Image Processing 2.1 (Fa. Veeco). Für den Hintergrundabzug wurde zunächst ein Ebenenabzug höherer Ordnung in beide Scanrichtungen durchgeführt. Dann wurde ein Polynom erster oder zweiter Ordnung von jeder Scanlinie subtrahiert. Auf diese Weise konnten der durch den Scanner bedingte Hintergrund ausgeglichen und Artefakte weitgehend vermieden werden.

Die Punktdurchmesser wurden in Höhe der halben Schichtdicke bzw. bei halber Strukturhöhe gemessen. Zur Bestimmung der Punktdurchmesser wurde mit der Software IGOR 6 Pro der Firma Wavemetrics ein Algorithmus entwickelt.<sup>60</sup>

### **3.7.3. Andere mikroskopische Methoden**

Zur Charakterisierung der erzeugten Strukturen und Muster wurden weitere mikroskopische Methoden, wie im Folgenden beschrieben, verwendet.

#### **Lichtmikroskopie**

Weitere mikroskopische Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops (BX 41, Fa. Olympus) durchgeführt.

#### **Rasterelektronenmikroskopie**

Die Charakterisierung der Proben mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) erfolgte mit einem ESEM Quanta 400 FEG der Firma FEI.

---

<sup>60</sup> Der Quellcode des Algorithmus, welcher in Zusammenarbeit mit Hr. B. Klingebiel programmiert wurde, kann dem Anhang entnommen werden.

# 4. Ergebnisse und Diskussion

## 4.1. Photothermisches Modell

Grundlage der hier betrachteten laserinduzierten photothermischen Prozesse ist die lokale Erhöhung der Temperatur einer Substratoberfläche und eine damit verbundene Reaktion in einer Adsorbatschicht. Daher ist die räumliche Temperaturverteilung an der Oberfläche des Substrats von besonderem Interesse. Balgar et al. nutzten eine analytische Lösung der zugrunde liegenden Wärmeleitungsgleichung [BAL05], welche einige besondere Eigenschaften des Siliciumsubstrats berücksichtigt [BÄU00], [POA82] (Vgl. Kapitel 2.3.1). Jedoch beinhaltet diese Lösung der Wärmeleitungsgleichung einige Vereinfachungen. Hierzu gehört insbesondere die vergleichsweise grobe Vereinfachungen der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Reflektivität des Siliciums. Untersuchungen von Afonso et al. aus dem Jahre 2001 zeigen, dass speziell für Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda = 514 \text{ nm}$ , welches auch in sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verwendet wurde, eine sehr deutliche Abhängigkeit der Reflektivität von der Substrattemperatur existiert [CHA01]. Die Ergebnisse der Arbeiten von Afonso et al. sind in Abb. 4.1 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein Anstieg der Reflektivität mit zunehmender Temperatur.

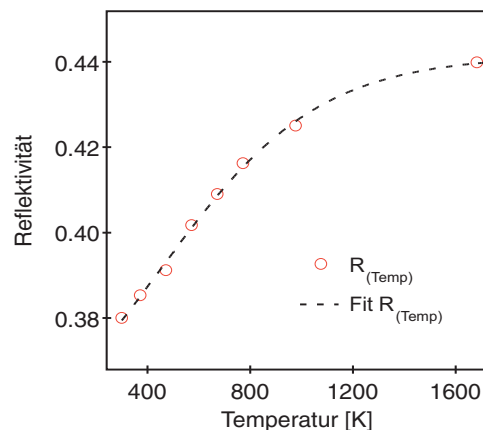


Abb. 4.1.: Temperaturabhängigkeit der Reflektivität  $R$  von Silicium für eine Wellenlänge von  $\lambda = 514 \text{ nm}$ . Die roten Kreise markieren die von Afonso et al. ermittelten Messwerte [CHA01], die gestrichelte Linie entspricht einer Sigmoid-Funktion, mittels der die experimentellen Daten angefitet wurden (vgl. Gleichung (11)).

Für eine verbesserte Temperaturrechnung sollte also die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität des Siliciums für die entsprechende Wellenlänge berücksichtigt werden. Da jedoch die Implementierung der variablen Reflektivität in die von Balgar et al. vorgestellte analytische Lösung nicht möglich ist, musste ein anderer Ansatz zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung verwendet werden. Dirac et al. stellten einen numerischen Weg zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung vor, die eine Temperaturabhängigkeit der Reflektivität des Siliciums berücksichtigt. Im Folgenden soll kurz auf die von Dirac et al. vorgestellte Arbeit eingegangen werden [DIR96].

Grundlage der Temperaturrechnung ist bei Dirac et al. sowie bei Balgar et al. die Wärmeleitungsgleichung (16).

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (\kappa \nabla T) + \alpha_A I \quad (16)$$

Im Gegensatz zu Balgar et al., die eine *Bessel*-Transformation durchführten, nutzten Dirac et al. eine *Greensche Funktion*<sup>61</sup> zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung (16) [DIR96]. Die Verwendung der *Greenschen Funktion* ergab die folgende Gleichung:

$$\Theta(r, \infty, Z) = \sqrt{2} P \frac{(1-R)}{\pi^{3/2} \kappa(T_0) \omega} \int_0^\infty g(u) du \quad (17)$$

wobei

$$g(u) = \frac{1}{1+u^2} \exp \left\{ -2 \left[ \frac{r^2}{1+u^2} + \frac{z^2}{u^2} \right] \right\} \quad (18)$$

ist.

Die Gleichung (17) berücksichtigt in dieser Form jedoch noch nicht die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität. Sie liefert für eine gegebene Leistung und einen spezifizierten Laserspot ein analoges Temperaturprofil wie es ebenfalls durch Gleichung (4) (vgl. Kapitel 2.3.1) von Balgar et al. berechnet wurde. Um nun die temperaturabhängige Reflektivität des Siliciums zu berücksichtigen, muss diese Gleichung so modifiziert werden, dass die Funktion:

---

<sup>61</sup> Eine *Greensche Funktion* (nach dem Physiker und Mathematiker George Green 1793-1841) ist ein Hilfsmittel zur Lösung inhomogener, linearer Differentialgleichungen [HON93].

$$f(r) = \exp(r^2) \quad (19)$$

durch die Funktion:

$$f(r) = \exp(r^2) (1 - R(T(\Theta(r)))) \quad (20)$$

ersetzt wird. Daraus ergibt sich für die linearisierte Oberflächentemperatur folgende Lösung:

$$\Theta_{i+1}(r) = \frac{P}{\omega \pi \kappa(T_0)} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\left(\frac{-r^2}{2}\right)} I_0\left(\frac{r^2}{2}\right) - \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-x^2} R(T(\Theta_i(r))) J_0(x\lambda) x J_0(r\lambda) dx d\lambda \right\} \quad (21)$$

Wobei  $r$  dem radialen Abstand zur Mitte des Laserspots entspricht.  $P$  bezeichnet hierbei die einfallende Laserleistung,  $\omega$  ist der Laserspotradius (bezogen auf einen Intensitätsabfall auf  $1/e$ ),  $\kappa(T_0)$  die spezifische Wärmeleitfähigkeit bei  $T = 300$  K und  $R$  die Reflektivität des Siliciumsubstrats.  $J_0(x)$  und  $I_0(x)$  entsprechen der einfachen sowie der modifizierten *Bessel*-Funktion nullter Ordnung. Unter Verwendung von (21) und (22) berechnete Dirac et al. die radiale Oberflächentemperatur iterativ [DIR96].

Die Gleichung (21) ist ebenfalls Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten Temperaturrechnungen. Zur numerischen Lösung der Gleichung wurde hierfür ein Computerprogramm erstellt (s. Kapitel 6.3).

Zur Berechnung der radialen Temperaturverteilungen unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Reflektivität wurden die Ergebnisse der Reflektivitätsmessungen aus den Arbeiten von Afonso et al. verwendet [CHA01].<sup>62</sup> Um für eine gegebene Laserleistung sowie einen bekannten Laserspotdurchmesser die radialen Temperaturverteilungen nach Gleichung (21) zu berechnen, muss „eine Art“ Startwert für die Reflektivität des Siliciums bei gegebener Temperatur bestimmt werden. Daher muss zunächst zu Beginn der Rechnung die Temperatur  $T(r_0)$  für den Radius  $r = 0$  bei gegebener Leistung mittels der Gleichung (4) bestimmt werden.<sup>63</sup> Zugehörig zu der Temperatur  $T(r_0)$  kann dann mit Hilfe der Ergebnisse der Arbeiten von Afonso et al.

<sup>62</sup> Die Messwerte wurden zur späteren Berechnung der Reflektivitätswerte für eine gegebene Temperatur mittels einer Sigmoidfunktion angefitet (s. Abb. 4.1). Die Fitparameter der Sigmoidfunktion können dem Algorithmus im Anhang entnommen werden (s. Kapitel 6.3).

<sup>63</sup> Die Gleichung (4) beschreibt die Basis der Temperaturrechnung nach dem analytischen Ansatz von Balgar et al. unter Verwendung einer konstanten Reflektivität. Vgl. Kapitel 2.3.1, Seite 19)



[CHA01] eine Reflektivität  $R(T(r_0))$  für die gegebene Temperatur  $T(r_0)$  an der Position  $r = n$  für  $n = 0$  ermittelt werden. Dieser Wert wird als „Startwert“ in das Integral der Gleichung (21) eingesetzt, wodurch es möglich wird, einen linearisierten Temperaturanstieg  $\Theta(R(T(r_0)))$  unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Reflektivität zu bestimmen. Für die nun berechnete linearisierte Temperatur  $\Theta(R(T(r_0)))$  wird anschließend der korrespondierende Reflektivitätswert  $R(\Theta(r_0))$  ermittelt, dieser erneut in das Integral der Gleichung (21) eingesetzt und ein neuer linearisierter Temperaturanstieg  $\Theta_i(R(\Theta(r_0)))$  berechnet. Diese beiden Schritte werden so oft wiederholt, bis die Differenz von  $\Theta_i(R(\Theta(r_0)))$  und  $\Theta_{i+1}(R(\Theta_i(r_0)))$  einen Wert  $\Delta < 1 \cdot 10^{-9}$  ergibt. Ist diese Bedingung erfüllt, so wird der radiale Abstand vom Mittelpunkt des Temperaturprofils um eine Position heraufgesetzt ( $r = n+1$ ) und die Iteration wiederholt, bis die Randbedingung für  $\Delta = \Theta_i - \Theta_{i+1}$  erneut erfüllt wird. So ist es möglich, den linearisierten, radialen Temperaturanstieg an der Substratoberfläche unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Reflektivität des Siliciumsubstrats im Laserspot zu bestimmen.

Zur Veranschaulichung der einzelnen Rechenschritte der radialen Temperaturrechnung wurde in Abb. 4.2 eine Strukturablaufplan bzw. eine Flussdiagramm der Berechnung dargestellt.

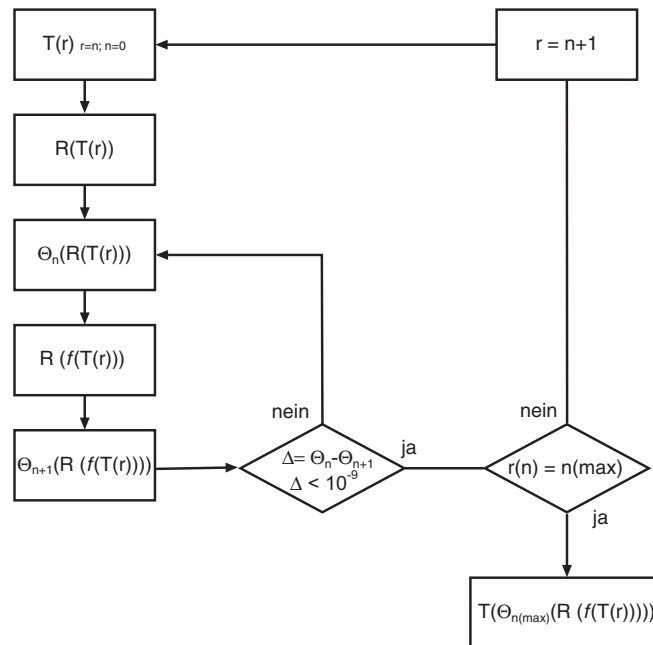


Abb. 4.2.: Flussdiagramm der radialen Temperaturberechnung unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Reflektivität des Siliciums.

## Ergebnisse und Diskussion

Wie schon in Kapitel 2.3.1 erwähnt, variiert nicht nur die Reflektivität mit steigender Temperatur, sondern auch die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  des Siliciums. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  nimmt bei hohen Temperaturen stark ab, wie man der Abb. 4.3 entnehmen kann. Berücksichtigt man dieses, so ergibt sich ein wesentlich schmaleres Temperaturprofil, das durch einen insgesamt deutlich stärkeren Temperaturanstieg gekennzeichnet ist [POA82], [BÄU00], [HAR06].

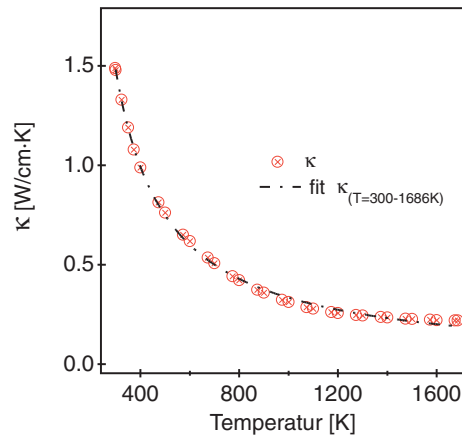


Abb. 4.3.: Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  von Silicium. Die roten Kreise markieren die von Ho et al. ermittelten Messwerte<sup>64</sup> [HO72], die gestrichelte Linie entspricht einem Fit der Form:  $f(x) = a/(x-b)$  im Bereich von  $T = 300$  K bis  $T = 1686$  K.

Für die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , muss daher der linearisierte, radiale Temperaturanstieg durch folgende Korrektur angepasst werden:

$$T(r) = T_0 + (T_0 - T_K) \exp\left(\frac{\Theta(r)}{T_0 - T_K}\right) \quad (22)$$

Hierbei entspricht  $\Theta(r)$  dem mit Gleichung (21) berechneten linearisierten Temperaturanstieg.  $T_0$  gibt die Grundtemperatur des Substrats, hier  $T_0 = 300$  K, wieder und  $T_K$  beschreibt einen empirischen Fitparameter, der zum Anfitten der experimentellen Daten der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit  $\kappa$  verwendet wird. Dieser Fitparameter wurde aus den Messungen von Ho et al. (vgl. Abb. 4.3) bestimmt und beträgt  $T_K = 96$  K.

<sup>64</sup> Eine Tabelle der verwendeten Messwerte befindet sich im Anhang (Kapitel 6.3)

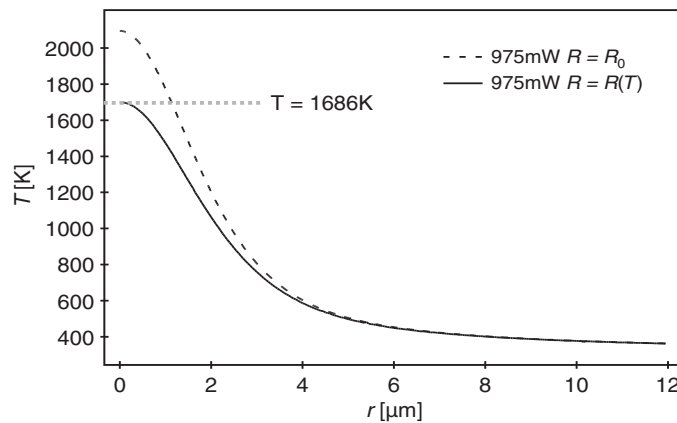


Abb. 4.4.: Nach Gleichungen (4) bis (6) berechnetes Temperaturprofil für  $R = R_0$  (gestrichelt), sowie ein nach Gleichungen (21) bis (22) berechnetes Temperaturprofil für  $R = f(R(T))$  (durchgezogen) unter Verwendung einer Laserleistung von 975 mW. Weitere Parameter:  $w_{2e} = 7 \mu\text{m}$ ,  $\kappa = 1.48 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$  und  $T_K = 96 \text{ K}$ .

Mit den hier aufgeführten Gleichungen (21) bis (22) ist es nun möglich, die radiale Temperaturverteilung in Abhängigkeit der Laserleistung und des Spotdurchmessers zu berechnen, wie sie in Abb. 4.4 exemplarisch für eine Laserleistung von 975 mW dargestellt ist ( $T(r)$  für  $R = R(T)$ ). Vergleicht man nun diese Rechnungen mit denen von Balgar et al. (Abb. 4.4,  $T(r)$  für  $R = R_0$ ), so ist zu erkennen, dass die Temperaturverteilungen ähnlich breit sind. Allerdings ist die maximale Temperatur bei den Berechnungen, in denen die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität vernachlässigt wurde, deutlich höher. Dieses ist jedoch unter einer genaueren Betrachtung der Gleichungen, die zur Berechnung der radialen Temperaturverteilung verwendet wurden ((4) und (21)), relativ leicht zu verstehen. Danach ist der linearisierte Temperaturanstieg ( $\Theta(r)$  bzw.  $\Delta T(r)$ ) direkt proportional zum Produkt aus  $P \cdot (1 - R)$ , welches einer Art „effektiv eingetragener Leistung“ entspricht, wobei  $P$  die Laserleistung und  $R$  die Reflektivität wiedergeben. Steigt nun mit zunehmender Temperatur die Reflektivität (s. Abb. 4.1), so wird der Term der effektiv eingetragenen Leistung kleiner. Folglich ist der linearisierte Temperaturanstieg geringer, wodurch die radiale Temperaturverteilung ein niedrigeres Temperaturmaximum liefert.

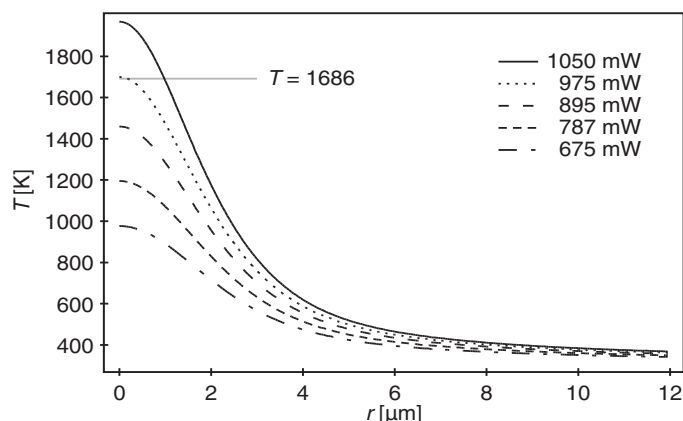


Abb. 4.5.: Nach Gleichungen (21) bis (22) berechnete Temperaturprofile für Laserleistungen zwischen 1050 mW und 675 mW. Hier verwendete Parameter:  $w_{2e} = 7 \mu\text{m}$ ,  $\kappa = 1.48 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$  [HO72],  $T_0 = 300 \text{ K}$  und  $T_K = 96 \text{ K}$ ,  $R = f(R(T))$ .

Für die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten Strukturierungsexperimente an Luft unter Verwendung der hoch-fokussierenden Einzellinse und einem daraus resultierenden Laserspot von  $w_{2e} = 7 \mu\text{m}$  wurden typischerweise Laserleistungen zwischen 675 mW und 1050 mW verwendet. Die Abb. 4.5 zeigt exemplarisch die berechneten Temperaturprofile für die bei der Strukturierung der H-terminierten Siliciumsubstrate verwendeten Laserleistungen. So werden beispielsweise für eine Laserleistung von 1050 mW Temperaturen errechnet die formal weit oberhalb der Schmelztemperatur des Siliciums ( $T_M = 1686 \text{ K}$ ) liegen [HUL99].<sup>65</sup>

Tatsächlich scheinen die berechneten Werte recht gut mit den experimentell erreichten Temperaturen übereinzustimmen. Betrachtet man die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Substrate in Abb. 4.6, so ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche des Siliciums im Zentrum der erzeugten Struktur während der Strukturierung aufgeschmolzen wurden.

Die Dimension der erzeugten Schmelzpunkte kann dem ebenfalls in Abb. 4.6 dargestellten Höhenprofil entnommen werden. Die Schmelzpunkte weisen einen Durchmesser von  $d = 2.5 \mu\text{m}$  auf. Am äußeren Rand dieser Schmelzpunkte werden demzufolge Temperaturen erreicht, die im Bereich der Schmelztemperatur des Siliciums ( $T_m 1686 \pm 2 \text{ K}$ ) liegen [HUL99]. Dies entspricht praktisch dem Wert, der an der entsprechenden Position ( $r = 1.25 \mu\text{m}$ ) des berechneten Temperaturprofils (s. Abb. 4.5)

<sup>65</sup> Die hier vorgestellte Modell zur Berechnungen der radialen Temperaturverteilungen gilt formal nur unterhalb des Schmelzpunktes von Silicium, da sich oberhalb des Schmelzpunktes sämtliche physikalischen Eigenschaften des Siliciums wie thermische Leitfähigkeit und Reflektivität, die Basis der Berechnungen sind, stark verändern.

zu entnehmen ist. Aus Abb. 4.6 geht ebenfalls hervor, dass der Durchmesser der Schmelzpunkte bei gegebener Laserleistung unabhängig von der Laserkontaktzeit  $\tau$  ist (hier für Kontaktzeiten von  $\tau = 50$  ms,  $\tau = 25$  ms und  $\tau = 15$  ms).

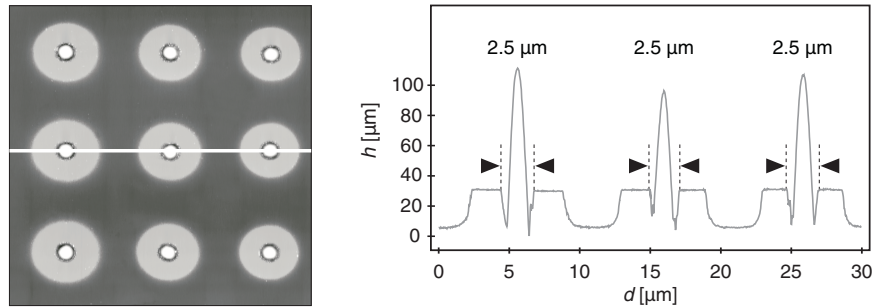


Abb. 4.6.: AFM-Aufnahme einer an Luft strukturierten, H-terminierten Siliciumprobe nach anisotropem Ätzen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50$  ms,  $t = 25$  ms und  $t = 15$  ms (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 7$  μm) bei einer Laserleistung von 1050 mW mit Hilfe des in Abb. 3.8 gezeigten experimentellen Aufbaus (Aufbau II). Ebenfalls abgebildet ist ein Höhenprofil der im AFM-Bild gekennzeichneten Position.

Sogar bei noch wesentlich kürzeren Kontaktzeiten von nur  $\tau = 15$  μs (Abb. 4.7, rechts) ist die Größe der Schmelzpunkte nahezu unverändert. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass sich eine stationäre Temperaturverteilung unmittelbar einstellt (vgl. Kapitel 2.3).

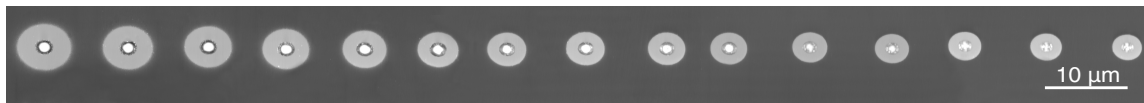


Abb. 4.7.: AFM-Aufnahme einer an Luft strukturierten H-terminierten Siliciumprobe nach anisotropem Ätzen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $\tau = 50$  ms bis  $\tau = 15$  μs (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 7$  μm) bei einer Laserleistung von 1050 mW mit Hilfe des in Abb. 3.8 gezeigten experimentellen Aufbaus (Aufbau II).

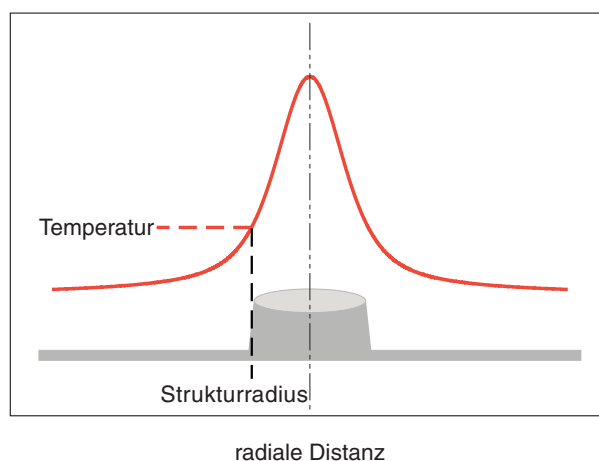
Die Abb. 4.7 zeigt AFM-Aufnahmen einer strukturierten H-terminierten Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50$  ms bis  $t = 15$  μs (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden

## Ergebnisse und Diskussion

Einzellinse. Deutlich zu erkennen ist, dass die Größe der Schmelzpunkte über den gesamten Bereich der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserkontaktzeiten nahezu konstant ist.

### **Analyse der experimentellen Daten**

Die experimentellen Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, könnten ganz allgemein auf Grundlage eines photothermischen Modells analog der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Methode analysiert werden. Jedoch soll hier im Folgenden die in Kapitel 4.1. beschriebene Temperaturrechnung, welche eine temperaturabhängige Reflektivität der Siliciumoberfläche berücksichtigt, Basis der Auswertungen sein.



*Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Ermittlung der korrespondierenden Temperatur einer erzeugten Struktur.*

Die Reaktionszeit  $\tau$  der hier betrachteten Prozesse und Reaktionen entspricht der jeweiligen Kontaktzeit des Lasers. Denn die induzierte Reaktion in der Adsorbatschicht beginnt in dem Moment, in dem der Laser die Oberfläche erreicht, und endet zu dem Zeitpunkt, in dem der Laserstrahl ausgeschaltet wird. In den in dieser Arbeit durchgeführten Strukturierungsexperimenten skaliert die Laserkontaktzeit und damit auch die Reaktionszeit  $\tau$  am Rand der erzeugten kreisförmigen Struktur (Punktradius) mit der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  der thermisch induzierten Reaktion (vgl. Abb. 4.8). Unter Berücksichtigung des radialen Abstands von der Mitte zum Rand der kreisförmigen Struktur lässt sich so jeder Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  anhand des jeweiligen Temperaturprofils eine Temperatur zuordnen, wie es in Abb. 4.8 beispielsweise für die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate schematisch dargestellt ist. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich eine einfache Möglichkeit, die experimentellen Daten zu analysieren.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  einer Reaktion wird durch die Arrhenius-Gleichung (s. Gl. (7)) beschrieben [PIL96]. Da die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  sich umgekehrt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  verhält, ist diese durch die folgende Beziehung gegeben [PIL96]:

$$\tau_{1/2} = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (23)$$

Hierbei steht wiederum der präexponentielle Faktor  $A$  in einem reziproken Zusammenhang zum Frequenzfaktor  $\nu$ . Ist nun die Reaktionsordnung der betrachteten Reaktion bekannt, so lässt sich aus dem präexponentiellen Faktor  $A$  der Frequenzfaktor  $\nu$  bestimmen [PIL96].

Für eine Reaktion erster Ordnung, wie es in den in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen der Fall ist, gilt [PIL96]:

$$\nu = \left(\frac{\ln 2}{A}\right) \cdot \quad (24)$$

Trägt man nun auf Basis der Gleichung (23) die experimentellen Daten  $\ln(\tau_{1/2})$  und  $1/T$  gegen einander auf, ergibt sich ein so genanntes Arrhenius-Diagramm. Hierbei entspricht die Steigung  $E_A/R$  und der Achsenabschnitt entspricht  $\ln(A)$ . Die verwendeten Laserleistungen wurden für die im folgenden in dieser Arbeit erstellten Arrhenius-Auftragungen im Bereich der experimentellen Fehler angepasst (vgl. Kapitel 3.6.1).

Durch ein lineares Anfitzen dieser experimentellen Daten ist es möglich, aus dieser Auftragung die kinetischen Parameter der effektiven Aktivierungsenergie  $E_A$  sowie den Frequenzfaktor  $\nu$  der zugrunde liegenden Prozesse zu bestimmen. Wobei es sich hierbei um den Prozess der Desorption bzw. der Zersetzung einer Adsorbatschicht von bzw. auf einer Siliciumsubstratoberfläche handelt [HAR06].

### **Rekonstruktion der experimentellen Daten**

Auf Grundlage der soeben vorgestellten Analyse der experimentellen Daten, unter Verwendung einer gegebenen Laserleistung sowie der korrespondierenden radialen Temperaturverteilung und der berechneten kinetischen Parameter der effektiven Aktivierungsenergie  $E_A$  als auch des Frequenzfaktors  $\nu$  bzw. des präexponentiellen

## Ergebnisse und Diskussion

Faktors  $A$  der beobachteten Reaktionen, ist es nun ebenfalls möglich, diese experimentellen Daten zu rekonstruieren. Wie zuvor erwähnt, wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  einer Reaktion durch die Arrhenius-Gleichung (7) beschrieben [PIL96], aus der sich die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  ableiten lässt (Gleichung (23)). Um nun eine Rekonstruktion der experimentellen Daten vorzunehmen, muss die Gleichung (23) folgendermaßen abgewandelt werden:

$$\tau_{1/2}(r) = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT(r)}\right) \quad (25)$$

wobei

$$T(r) = f(T(rad)) \quad (26)$$

ist.<sup>66</sup>

Abb. 4.9 zeigt ein Flussdiagramm auf dem die Rekonstruktion der experimentellen Daten basiert.

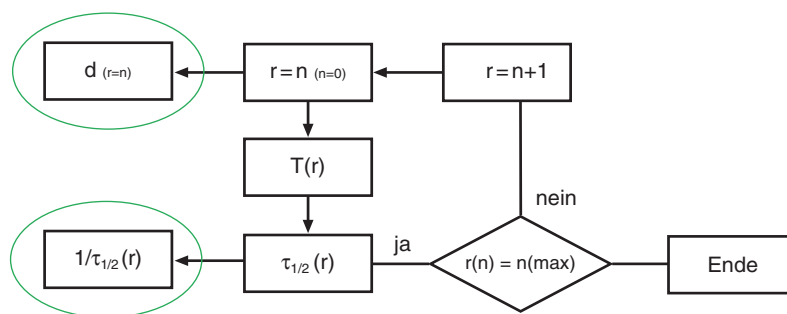


Abb. 4.9.: Flussdiagramm zur Berechnung der Rekonstruktion. Zur späteren Auftragung der Rekonstruktion werden die grün markierten Daten verwendet (vgl. Abb. 4.10)

Berechnet man unter Verwendung einer gegebenen Laserleistung die korrespondierende radiale Temperaturverteilung und setzt diese in die Gleichung (25) ein, erhält man eine radiale Verteilung der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}(r)$ . Trägt man die auf Basis der Gleichung

<sup>66</sup> Nähere Details zur Rechnung können dem Quellcode in Kapitel 6.3 entnommen werden.



(25) rekonstruierten Daten in der Form  $1 / \tau_{1/2}(r)$  gegen die Strukturbreite<sup>67</sup> (Punktdurchmesser) auf, so ergibt sich der in Abb. 4.10 dargestellte Graph für die Rekonstruktion der experimentellen Daten.

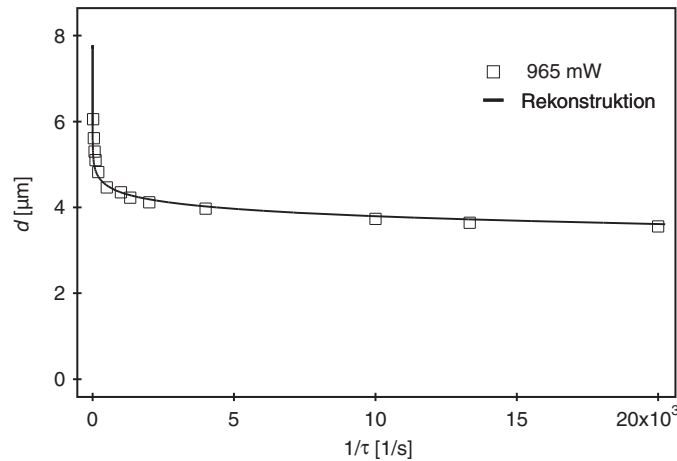


Abb. 4.10.: Rekonstruktion der experimentellen Daten am Beispiel der Strukturierung *H*-terminierter Siliciumproben unter Verwendung der hochfokussierenden Linse (s. Abb. 4.18). Hierbei verwendete Parameter:  $E_A = 202 \text{ kJ/mol}$ ,  $A = 1.96 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ , sowie  $w_{2e} = 7 \text{ μm}$ ,  $\kappa = 1.48 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$  und  $T_K = 96 \text{ K}$ ,  $R = f(R(T))$ .

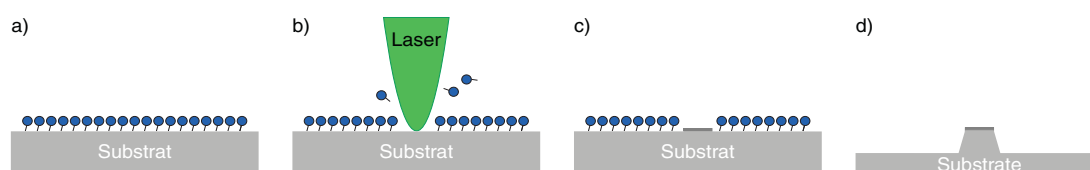
Die im Folgenden in dieser Arbeit (Kapitel 4.2 und 4.3) angegebenen Rekonstruktionen wurden auf Basis der Gleichungen (25) und (26) unter Verwendung der jeweiligen kinetischen Parameter für die effektive Aktivierungsenergie  $E_A$  und den Frequenzfaktor  $\nu$  bzw. des präexponentiellen Faktor  $A$  der jeweils beobachteten Reaktion berechnet.

<sup>67</sup> Die Strukturbreite entspricht dem zweifachen Punktradius, welche bei dieser Rechnung als Laufparameter von  $0 \text{ μm}$  bis  $25 \text{ μm}$  hochgezählt wurde. (Details zur Rechnung können dem Quellcode in Kapitel 6.3 entnommen werden.)

### 4.2. Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate, die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit entstanden sind, vorgestellt. Zu Beginn dieses Kapitels wird detailliert auf die experimentellen Ergebnisse der Strukturierung bei unterschiedlichen Bedingungen (an Luft/unter Ultrahochvakuum) eingegangen. Im Anschluss daran wird die Analyse der Messdaten nach dem zuvor vorgestellten photothermischen Modell beschrieben. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch eine Diskussion der zugrunde liegenden Mechanismen der photothermischen Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate, sowie des Einflusses atmosphärischer Gase auf die grundlegenden Prozesse bei der Strukturierung.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von Balgar et al. [BAL04], [BAL05], [BAL06], [BAL06b] (vergl. Kapitel 2.3.3), in denen ein Laser kontinuierlich über ein H-terminiertes Substrat bewegt wurde und so geschriebene Linien auf der Substratoberfläche entstanden, wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Strukturierungsexperimenten die Probenoberfläche jeweils mit einem Laserpuls belichtet so dass kreisförmige Strukturen erzeugt wurden. Ein maßgeblicher Vorteil bei der Verwendung von Laserpulsen liegt darin, dass die Kontaktzeiten  $\tau$  der induzierten Reaktion an der Substratoberfläche durch die vorgegebenen Pulslängen sehr scharf definiert sind. In den Arbeiten von Balgar et al. war die Kontaktzeit und somit die Reaktionszeit nicht direkt einstellbar, sondern konnten nur über eine Näherung berechnet werden (s. Kapitel 2.3.1).



*Abb. 4.11.: Schematische Darstellung der laserinduzierten photothermischen Strukturierung einer H-terminierten Siliciumoberfläche: a) intakte H-terminierte Siliciumoberfläche; b) Belichtung durch einen Laserpuls; c) strukturierte H-terminierte Siliciumoberfläche; d) resultierende Topographie nach dem anisotropen Ätzprozess.*

Die Strukturierung sowie die anschließende Konservierung der in dieser Arbeit erzeugten Strukturen auf den H-terminierten Siliciumsubstraten ist in Abb. 4.11 a) bis d)

schematisch dargestellt. Vor der eigentlichen Strukturierung wird das Siliciumsubstrat H-terminiert (Abb. 4.11 *a*). Im Anschluss wird die Probe mit einem Laserpuls definierter Länge belichtet (Abb. 4.11 *b*), wodurch der Wasserstoff lokal desorbiert und das Substrat lokal oxidiert wird (Abb. 4.11 *c*). Zur Konservierung der Struktur wird die Probe abschließend einem anisotropen Ätzprozess in KOH unterzogen, was die in Abb. 4.11 *d* abgebildete Topographie zur Folge hat.

### 4.2.1. Strukturierung an Luft

Zu Beginn dieser Arbeit stellte sich die Frage, welchen Einfluss die Verwendung von Laserpulsen auf die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate im Gegensatz zu der Verwendung eines kontinuierlichen Laserstrahls hat. Daher wurden Strukturierungsexperimente an Luft mit einem äquivalenten Laseraufbau, wie er auch von Balgar et al. verwendet wurde, durchgeführt (s. Abb. 3.8), jedoch unter Verwendung von Laserpulsen.<sup>68</sup> Die Ergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden vorgestellt.

#### **Strukturierung mittels hochfokussierendem Objektiv**

Die Abb. 4.12 zeigt exemplarisch die Topographieabbildung einer strukturierten, H-terminierten Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50$  ms bis  $t = 25$   $\mu$ s (von links nach rechts) unter Verwendung eines hochfokussierenden Transmissions-Mikroskopobjektivs ( $w_{2e} = 2.6$   $\mu$ m)<sup>69</sup> bei einer konstanten Laserleistung von 319 mW. Ebenfalls abgebildet ist ein Höhenprofil der im AFM-Bild gekennzeichneten Position. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer gegebenen Laserleistung mit kürzer werdenden Laserkontaktzeiten immer kleinere Strukturen erzeugt werden können (vgl. Kapitel 2.3.3). Analoge Ergebnisse wurden ebenfalls bei der Strukturierung mit kontinuierlichem Laserlicht beobachtet (vgl. [BAL05], [HAR06]).

---

<sup>68</sup> Für einen direkten Vergleich zu dem mittels kontinuierlichem Laserlicht erzielten Resultaten wurde auf eine ansonsten gleiche Versuchsanordnung geachtet.

<sup>69</sup> Die hier angegebene Größe des Laserspots entspricht einem gemessenen Spotdurchmesser (vgl. Kapitel 3.6.3).

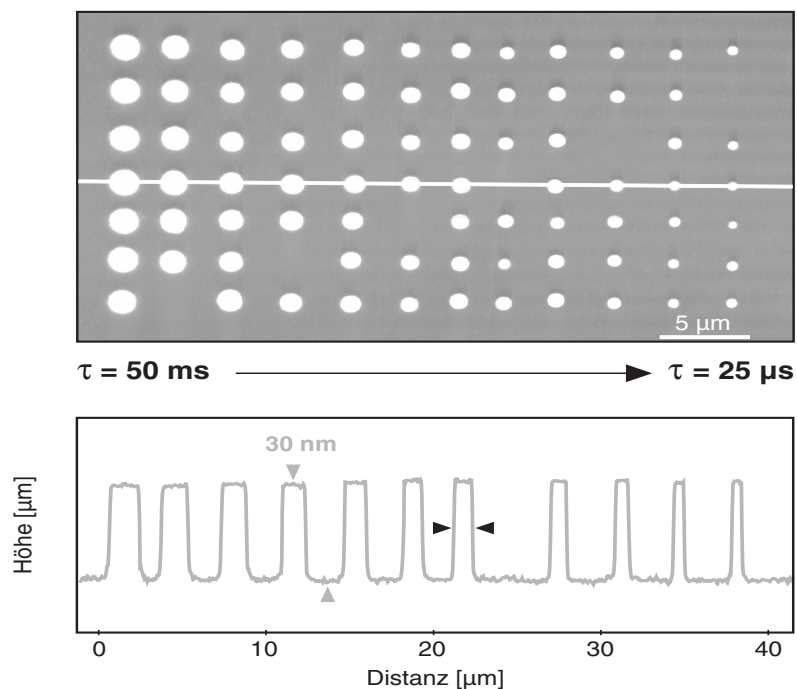


Abb. 4.12.: AFM-Aufnahme einer strukturierten, H-terminierter Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung eines hochfokussierenden Objektivs ( $w_{2e} = 2.6 \mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von  $319 \text{ mW}$ . Ebenfalls abgebildet ist ein Höhenprofil der im AFM-Bild gekennzeichneten Position.

In Abb. 4.13 ist die Abhängigkeit des Durchmessers der erzeugten kreisförmigen Oxidstruktur von den Laserkontaktzeiten bei unterschiedlichen Laserleistungen abgebildet. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von  $332 \text{ mW}$  bis  $364 \text{ mW}$  verwendet. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Strukturgröße mit Verringerung der Laserkontaktzeit (Pulslänge) bei konstanter Laserleistung abnimmt. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Durch die Variation dieser beiden Parameter können so Oxidstrukturen in Bereichen zwischen  $400 \text{ nm}$  und  $1.8 \mu\text{m}$  präpariert werden.

Die Größe dieser Strukturen liegt deutlich unterhalb des Laserspotdurchmessers von  $2.6 \mu\text{m}$ . Diese Beobachtung wurde auch von Balgar et al. (vgl. Kapitel 2.3.3) gemacht. Sie deutet darauf hin, dass der Mechanismus, dem dieser Strukturierungsprozess folgt, eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität besitzt.

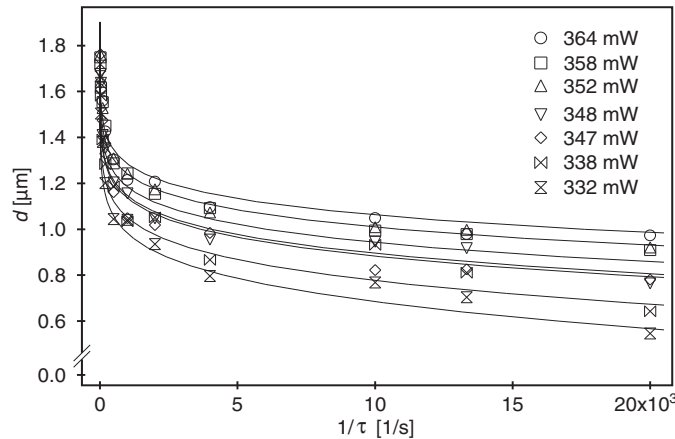


Abb. 4.13.: Strukturierung H-terminierter Siliciumproben unter Verwendung eines Objektivs mit  $NA = 0.25$  ( $w_{2e} = 2.6 \mu\text{m}$ ): Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  bei unterschiedlicher Laserleistung. Die eingezeichneten Linien entsprechen einer Rekonstruktion der experimentellen Daten (s. Kapitel 4.1).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate nach der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode analysiert. Trägt man demzufolge die experimentellen Daten aus Abb. 4.13 nach der Gleichung (23) in Form eines Arrhenius-Diagramms auf, dann liegen alle Messwerte der unterschiedlichen Datensätze aus Abb. 4.13 in einem sehr engen Bereich beieinander. Es fallen praktisch alle Messwerte für kurze Pulse (Laserkontaktzeiten) von  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$  auf eine Gerade<sup>70</sup> und die Messdaten für lange Pulse von  $t = 2 \text{ ms}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  auf eine zweite Gerade mit einer unterschiedlichen Steigung, wie es der Abb. 4.14 zu entnehmen ist.<sup>71</sup> Aus der linearen Regression für kurze Laserkontaktzeiten von  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$  ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche von  $E_A = 231 \pm 16 \text{ kJ/mol}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 1.2 \cdot 10^{13 \pm 1.5} \text{ s}^{-1}$ .<sup>72</sup>

Aus der linearen Regression für Laserkontaktzeiten von  $t = 5 \text{ ms}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  ergibt sich hingegen eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 115 \pm 20 \text{ kJ/mol}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 5.6 \cdot 10^{7 \pm 2.3} \text{ s}^{-1}$ .<sup>67</sup> Diese Werte, unterschieden sich deutlich von den

70 Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen liegt innerhalb des experimentellen Fehlers der jeweiligen Messungen.

71 Die unterschiedlichen Geraden entsprechen der linearen Regression für die Messwerte von a)  $t = 2 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  (schwarze Gerade) und b)  $t = 5 \text{ ms}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  (gestrichelte Gerade).

72 Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (24) berechnet.

## Ergebnisse und Diskussion

kinetischen Parameter für die Desorption des Wasserstoffs aus der Monohydrid- und Dihydridphase. Dies lässt die Annahme zu, dass die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate abhängig von der Laserkontaktzeit nach unterschiedlichen Mechanismen abläuft. Es lässt sich darüber hinaus vermuten, dass andere Prozesse, wie beispielsweise die einsetzende thermische Oxidation des H-terminierten Siliciumsubstrates am reaktionslimitierenden Schritt beteiligt sein könnten (vgl. Kapitel 2.3.3).

Der hier ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie bei vergleichsweise langen Laserkontaktzeiten stimmt recht gut mit den Ergebnissen aus den Arbeiten von Zhang et al. überein [ZHA01a], [ZHA01b]. Sie beobachteten, dass eine Oxidation auch durch die Adsorption von Sauerstoff in die bestehende Mono- oder Dihydridphase eingeleitet werden. Hierbei ermittelten sie, bei dem von Ihnen beobachteten Prozess, Werte der Aktivierungsenergien von  $160 \pm 10$  kJ/mol [ZHA01a].<sup>73</sup>

Auf den Mechanismus der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrat wird im Kapitel 4.2.3 detailliert eingegangen.

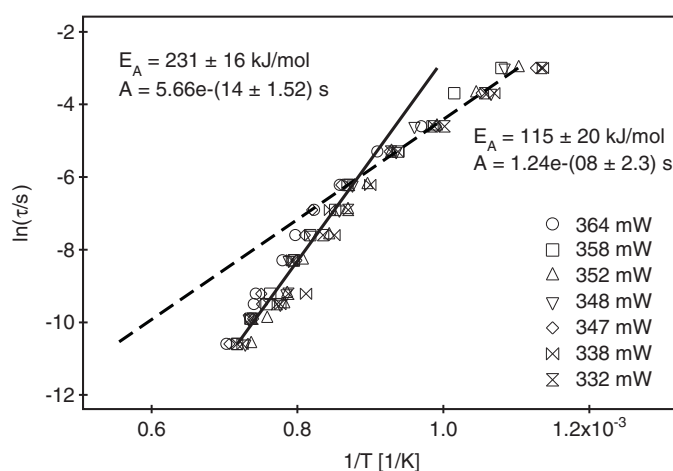


Abb. 4.14.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der H-terminierten Siliciumproben unter Verwendung eines Objektivs mit  $NA = 0.25$ : Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.13.

Die Werte für die Aktivierungsenergie von  $E_A = 231 \pm 16$  kJ/mol und die des Frequenzfaktors von  $\nu = 1.2 \cdot 10^{13 \pm 1.5} \text{ s}^{-1}$  für die Strukturierung H-terminierten Silicium-

<sup>73</sup> Anzumerken bleibt, dass bei Zhang et al. die Berechnung der Aktivierungsenergie auf drei Messwerte basiert. In Fall des hier vorgestellten Datensatzes liegen der Berechnung min. 28 Messwerte zugrunde. Diese könnte eine mögliche Erklärung für die Abweichung zwischen den unterschiedlichen Aktivierungsenergien sein.

oberflächen bei kurzen Laserpulsen von  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$  stimmen recht gut mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnisse für die Wasserstoffdesorption aus der Monohydrid-Phase überein (vgl. Kapitel 2.1.3). So bestimmten beispielsweise Wise et al. mittels Thermodesorptionsspektroskopie (*TDS*) eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 276 \pm 17 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$  [WIS91]. *Second harmonic generation* (*SHG*) Experimente von Höfer et al. lieferten eine Aktivierungsenergie und einen Frequenzfaktor von  $E_A = 239 \pm 10 \text{ kJ/mol}$  und  $\nu = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  [HÖF92]. Die von Okada et al. durchgeführten *laser induced thermal desorption* (*LITD*) Experimente lieferten eine nahezu identische Aktivierungsenergie von  $E_A = 239 \pm 11 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7 \cdot 10^{15 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  [OKA94].

Balgar et al. bestimmten für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Silicioberfläche auf Basis des in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Modells eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 242 \pm 26 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{12.2 \pm 0.9} \text{ s}^{-1}$  [HAR06].<sup>74</sup>

Eine Auswertung der von Balgar et al. bestimmten experimentellen Ergebnisse (vgl. Abb. 2.15) nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren, welches eine temperaturabhängige Reflektivität des Siliciums berücksichtigt, liefert für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Silicioberfläche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 230 \pm 13 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 8.21 \cdot 10^{12 \pm 1.5} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt nahezu exakt mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert für die Strukturierung bei kurzen Laserpulslängen von  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$  überein.

Vergleicht man nun die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 4.14 mit den Arbeiten von Balgar et al. so sieht man, dass sämtliche Messwerte nahezu auf eine Gerade fallen, lediglich die Ergebnisse für die Strukturierung bei langen Laserpulsen weichen von dieser Geraden ab, wie es in Abb. 4.15 deutlich zu erkennen ist. Hierbei geben die rot dargestellten Ergebnisse die Daten aus den Arbeiten von Balgar et al. aus Abb. 2.15 wieder (jedoch ausgewertet nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren). Die schwarzen Punkte entsprechen den Daten aus Abb. 4.14 auf Basis der Messwerte aus Abb. 4.13.

---

<sup>74</sup> Die hier aufgeführte Aktivierungsenergie wurde nach Gleichung (8) und der Frequenzfaktor, unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung, nach Gleichung (9) berechnet.

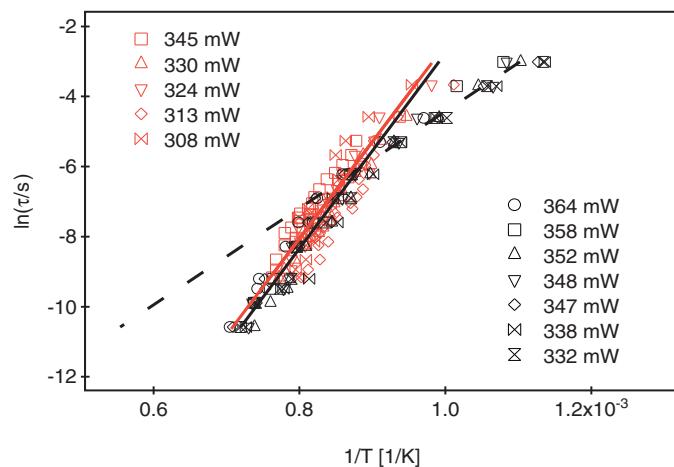


Abb. 4.15.: Vergleich der Arrhenius-Auftragungen für die Strukturierung der H-terminierten Siliciumproben mittels eines Objektivs mit  $NA = 0.25$  unter Verwendung von Laserpulsen sowie eines kontinuierlichen Laserstrahls: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.13 (Laserpulse, schwarz dargestellt) sowie aus Abb. 2.17 (kontinuierlicher Laserstrahl, farbig dargestellt)

Auf der Grundlage dieser Experimente kann die eingangs gestellte Frage nach dem Einfluss auf die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate durch die Verwendung von Laserpulsen im Gegensatz zur Verwendung eines kontinuierlichen Laserstrahls beantwortet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die den Strukturierungsexperimente zugrunde liegenden Prozesse eine vergleichbare Aktivierungsenergie sowie einen vergleichbaren Frequenzfaktor haben, unabhängig davon, ob die Strukturierung mit kurzen Laserpulsen oder einem kontinuierlichen Laserstrahl induziert wurde.

### Strukturierungsexperimente mittels Einzellinse

Die Verwendung eines hochfokussierenden Transmissions-Mikroskopobjektiv führt zur Ausbildung einer sehr schmalen radialen Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche, wobei die Temperaturen zur Mitte des Laserspots sehr steil ansteigen (siehe Abb. 4.16). Die kann dazu führen, dass Prozesse mit geringeren Aktivierungsenergie, beispielsweise eine thermische Oxidation im Randbereich der erzeugten Strukturen, durch höher aktivierte Prozesse wie der Desorption des Wasserstoffs überlagert werden. Um nun besser zwischen diese beiden Prozessen differenzieren zu können wurde im Folgenden für die Strukturierung der Siliciumsubstrate nicht das hochfokussierende Transmissions-Mikroskopobjektiv, sondern eine hochfokussierende Einzellinse zur



Bündelung des Laserstrahls verwendet. Diese erzeugt einen größeren Laserspot, was in einer breiteren und flacheren Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche resultiert. Abb. 4.16 zeigt die normierten Temperaturprofile für die unterschiedlichen fokussierenden optischen Bauteile. Deutlich zu erkennen ist, dass die Temperaturverteilung der Linse sehr viel breiter und flacher ist als die des Transmissions-Mikroskopobjektivs.

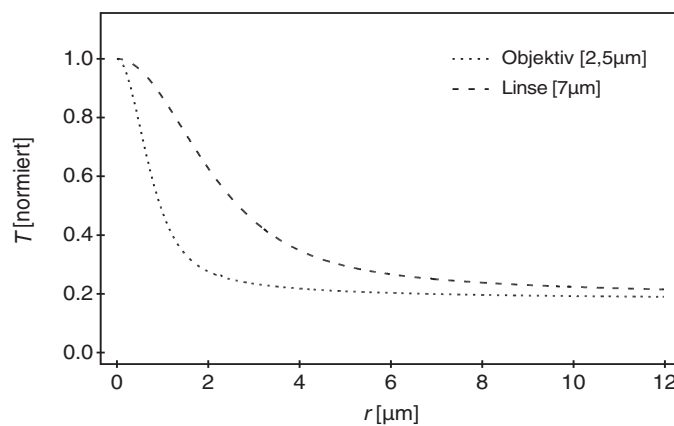


Abb. 4.16.: Vergleiche der normierten radialen Temperaturprofile berechnet nach Gleichungen (21) bis (22) für  $R = f(R(T))$  unter Verwendung einer Laserleistung von 360 mW (Objektiv) bzw. 975 mW (Linse; Daten aus Abb. 4.4). Weitere Parameter:  $w_{2e(\text{Objektiv})} = 2,5 \mu\text{m}$ ,  $w_{2e(\text{Lines})} = 7 \mu\text{m}$ ,  $\kappa = 1.48 \text{ W/K}\cdot\text{cm}$ ,  $T_0 = 300 \text{ K}$  und  $T_K = 96\text{K}$ . (Normiert wurde auf den Schmelzpunkt des Siliciums = 1685 K)

Nun wirft dies die Frage nach dem Einfluss des Laserspotdurchmessers auf die Ergebnisse der Strukturierung auf. Um den Einfluss der Verwendung eines anderen fokussierenden optischen Bauteils auf die Ergebnisse der Strukturierung zu evaluieren, wurden erneut analoge wie zuvor beschriebene Strukturierungsexperimente, jedoch unter der Verwendung einer hochfokussierenden Einzellinse, durchgeführt.<sup>75</sup>

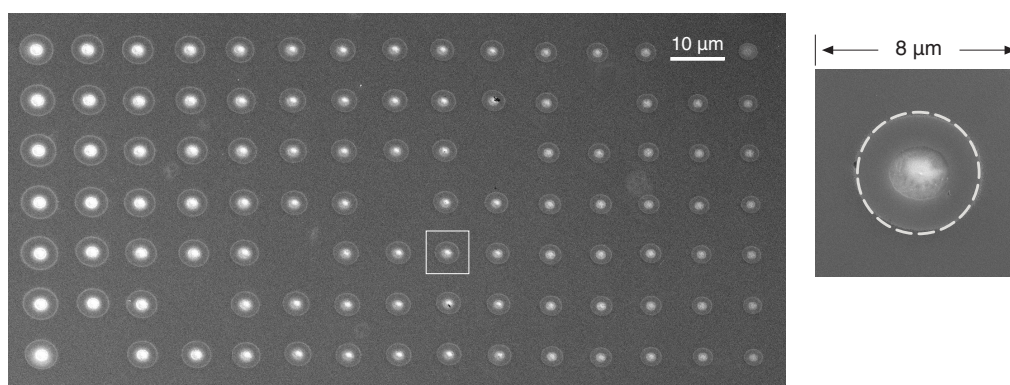
In Abb. 4.17 sind die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumproben unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse exemplarisch dargestellt. Die raster-elektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen wurden nach dem anisotropen Ätzen der jeweiligen Proben aufgenommen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserleistungen von 1050 mW bzw. 787 mW und Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  (von links

<sup>75</sup> Die Strukturierungen wurden mit demselben experimentellen Aufbau angefertigt, wie die zuvor beschriebenen Experimente (Aufbau II). Hierbei wurde lediglich das Transmissions-Mikroskopobjektiv gegen die hochfokussierende Einzellinse ausgetauscht.

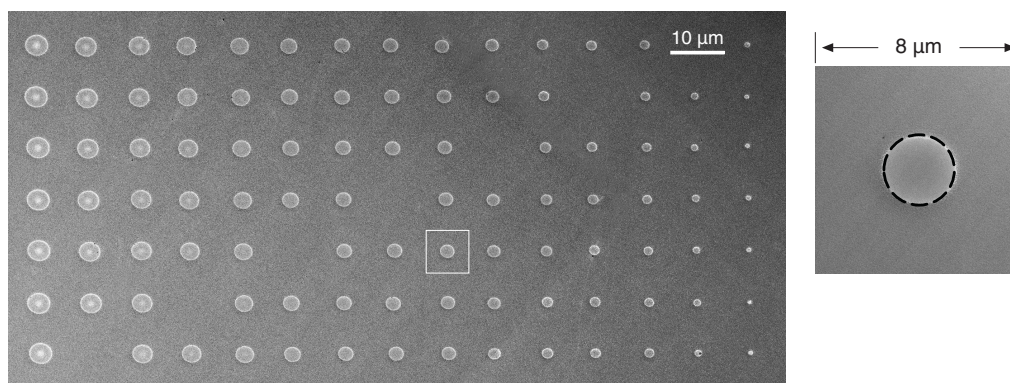
## Ergebnisse und Diskussion

nach rechts) unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse resultierend in einem Laserspot von  $w_{2e} = 7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ .<sup>76</sup> Ebenfalls abgebildet sind zwei Vergrößerungen der in den jeweiligen REM-Bildern gekennzeichneten Positionen. Auch hier ist wiederum deutlich zu erkennen, dass bei einer gegebenen Laserleistung mit kürzer werdenden Laserkontaktzeiten immer kleinere Strukturen erzeugt werden können (vgl. Kapitel 2.3.3). Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Durch die Variation dieser beiden Parameter konnten hierbei Oxidstrukturen im Bereich zwischen  $0.9 \mu\text{m}$  und  $6.5 \mu\text{m}$  präpariert werden.

a)



b)



*Abb. 4.17.: REM-Aufnahmen einer strukturierten H-terminierten Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 15 \mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 7 \mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von a)  $1050 \text{ mW}$  und b)  $787 \text{ mW}$ . Ebenfalls abgebildet sind zwei Vergrößerungen der in a) und b) markierten Positionen.*

<sup>76</sup> Der hier angegebene Wert entspricht dem gemessenen Laserspotdurchmesser (vgl. Kapitel 3.6.3).

Analog zu den vorherigen Strukturierungsexperimenten konnten auch hier Strukturen erzeugt werden, deren Durchmesser deutlich unterhalb des verwendeten Spotdurchmessers von  $w_{2e} = 7 \pm 0.1 \mu\text{m}$  bleiben. Dieses deutet wiederum darauf hin, dass der Mechanismus, dem der hier beobachtete Strukturierungsprozess folgt, eine nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität besitzt.

Darüber hinaus ist der Abb. 4.17 zu entnehmen, dass auch hier bei Strukturierungsexperimenten unter Verwendung einer hochfokussierenden Einzellinse bei einer Laserleistung von 1050 mW <sup>77</sup> Temperaturen erzeugt werden, die zu einem deutlichen Anschmelzen der Oberfläche führen.

Die Abhängigkeit der Strukturbreite von den Laserparametern sind in Abb. 4.18 dargestellt.

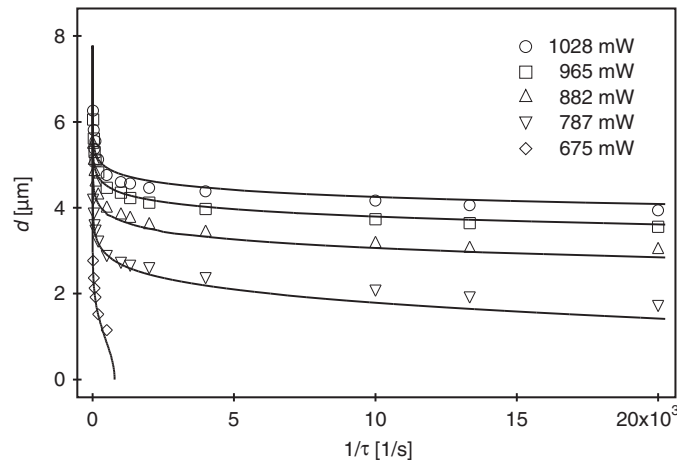


Abb. 4.18.: Strukturierung H-terminierter Silicium-Proben an Luft unter Verwendung der hochfokussierenden Linse: Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für unterschiedliche Laserleistungen. Die Kurven entsprechen einer Rekonstruktion der jeweiligen experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Werden nun diese Daten nach der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode analysiert und die Ergebnisse in Form eines Arrhenius-Diagramms aufgetragen, so sieht man, dass sämtliche Messwerte der unterschiedlichen Datensätze aus Abb. 4.18, analog zu den zuvor beschriebenen Strukturierungsexperimenten, in einem sehr engen Bereich

<sup>77</sup> Dieser Datensatz (für 1050 mW) wurde für die weitere Auswertung nicht berücksichtigt, da das zugrundeliegende Modell nur bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur des Siliciums gilt. Oberhalb dieser ändern sich sowohl die optischen als auch thermischen Eigenschaften des Siliciums so drastisch, dass auf Basis dieses Modells keine hinreichend genaue Rechnung mehr möglich ist (vgl. Kapitel 2.3.1).

## Ergebnisse und Diskussion

beieinander liegen. Auch hier fallen die Datenpunkte bei kurzen und langen Laserpulsen auf unterschiedliche Geraden, siehe Abb. 4.19.<sup>78</sup>

Aus der eingezeichneten linearen Regression für kurze Laserpulse ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche von  $E_A = 202 \pm 7$  kJ/mol sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 3.54 \cdot 10^{13 \pm 0.8} \text{ s}^{-1}$ .<sup>79</sup> Analoge Untersuchungen hierzu an D-terminierten Siliciumoberflächen lieferten mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 204 \pm 13$  kJ/mol sowie einem Frequenzfaktor von  $\nu = 3.54 \cdot 10^{13 \pm 1.53} \text{ s}^{-1}$  nahezu identische Werte. Aus der linearen Regression für Laserpulslängen von  $t = 2$  ms bis  $t = 50$  ms ergibt sich hingegen formal eine Aktivierungsenergie für den zugrunde liegenden Prozess der photothermischen Desorption des Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche für lange Laserkontaktzeiten von  $E_A = 102 \pm 13$  kJ/mol sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 7.75 \cdot 10^{7 \pm 1.9} \text{ s}^{-1}$ .<sup>74</sup>

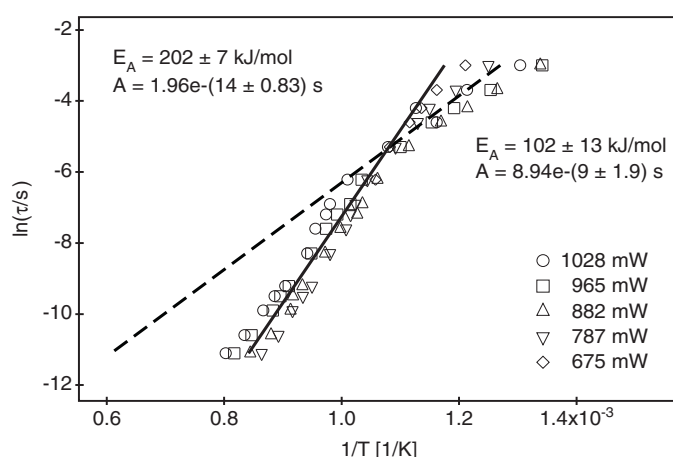


Abb. 4.19.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der H-terminierten Silicium-Proben der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.18.

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen überein, die mittels des hochfokussierenden Transmissions-Mikroskopobjektivs bestimmt wurden und lassen auch hier die Annahme zu, dass die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate

78 Die unterschiedlichen Geraden entsprechen der linearen Regression für die Messwerte von a)  $t = 2$  ms bis  $t = 25$   $\mu$ s (schwarze Gerade) und b)  $t = 5$  ms bis  $t = 50$  ms (gestrichelte Gerade). Die hierbei beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen liegt innerhalb des experimentellen Fehlers der jeweiligen Messungen.

79 Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (24) berechnet.

abhängig von der Laserkontaktzeit nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen kann. Oder anders ausgedrückt: Andere Prozesse, wie beispielsweise die einsetzende thermische Oxidation des H-terminierten Siliciumsubstrates könnten am reaktionsgeschwindigkeitslimitierenden Schritt beteiligt sein. Auf den Mechanismus der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrat wird in Kapitel 4.2.3 noch detailliert eingegangen werden.

Auf Grundlage der hier durchgeführten Experimente kann belegt werden, dass weder das verwendete Verfahren (kontinuierlicher Laserstrahl/Laserpulse) noch die verwendete fokussierende Optik (hochfokussierendes Transmissions-Mikroskopobjektiv bzw. hochfokussierende Linse) einen Einfluss auf die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen für einen gewissen Bereich von Laserkontaktzeiten (kurze Pulse von  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$ ) hat.

Nachdem auf Basis der hier durchgeführten Experimente die eingangs gestellten Fragen nach dem Einfluss der Verwendung von Laserpulsen im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Laserstrahl sowie die Verwendung einer hochfokussierenden Linse im Gegensatz zu einem hochfokussierenden Transmissions-Mikroskopobjektiv auf die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate geklärt werden konnten, wurden nun vergleichende Untersuchungen im Ultrahochvakuum durchgeführt.

### 4.2.2. Strukturierung unter UHV-Bedingungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate unter Ultrahochvakuum-Bedingungen sowie vergleichende Experimente an Luft in einer Ultrahochvakuum-Apparatur, wie sie in Abb. 3.2 beschrieben ist, vorgestellt.

#### **Strukturierungsexperimente mittels hochfokussierender Linse**

Abb. 4.20 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumproben im Ultrahochvakuum unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse. Die AFM-Aufnahmen wurden nach dem anisotropen Ätzen der Proben aufgenommen. Die Strukturierung erfolgte bei Laserleistungen von 1285 mW und Laserkontaktzeiten von  $t = 1 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse resultierend in einen Laserspotdurchmesser von  $w_{2e} = 12 \pm 0.5 \mu\text{m}$ .<sup>80</sup> Zusätzlich zu den zwei Ausschnittvergrößerungen der jeweils

---

<sup>80</sup> Der hier angegebene Wert entspricht dem gemessenen Durchmesser des Laserspots (vgl. Kapitel 3.6.3).

## Ergebnisse und Diskussion

gekennzeichneten Bereiche ist ein Höhenprofil der im AFM-Bild markierten Position abgebildet.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Ergebnissen der Strukturierung H-terminierter Siliciumproben zeigen die Experimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen zusätzlich zu den kreisförmigen Strukturen, auch Strukturen in Form von Ringen. Diese ringförmigen Strukturen treten vornehmlich bei hohen Laserleistungen (wie in Abb. 4.20 exemplarisch dargestellt) oder bei langen Laserkontaktzeiten auf. Erstaunlich hierbei ist, dass das innere Plateau der Kreisringe stellenweise nahezu dem gleichen Niveau der umliegenden geätzten Bereiche entspricht (s. Abb. 4.20). Dies wirft zusätzlich die Frage nach der Entstehung und dem zugrunde liegenden Mechanismus auf.

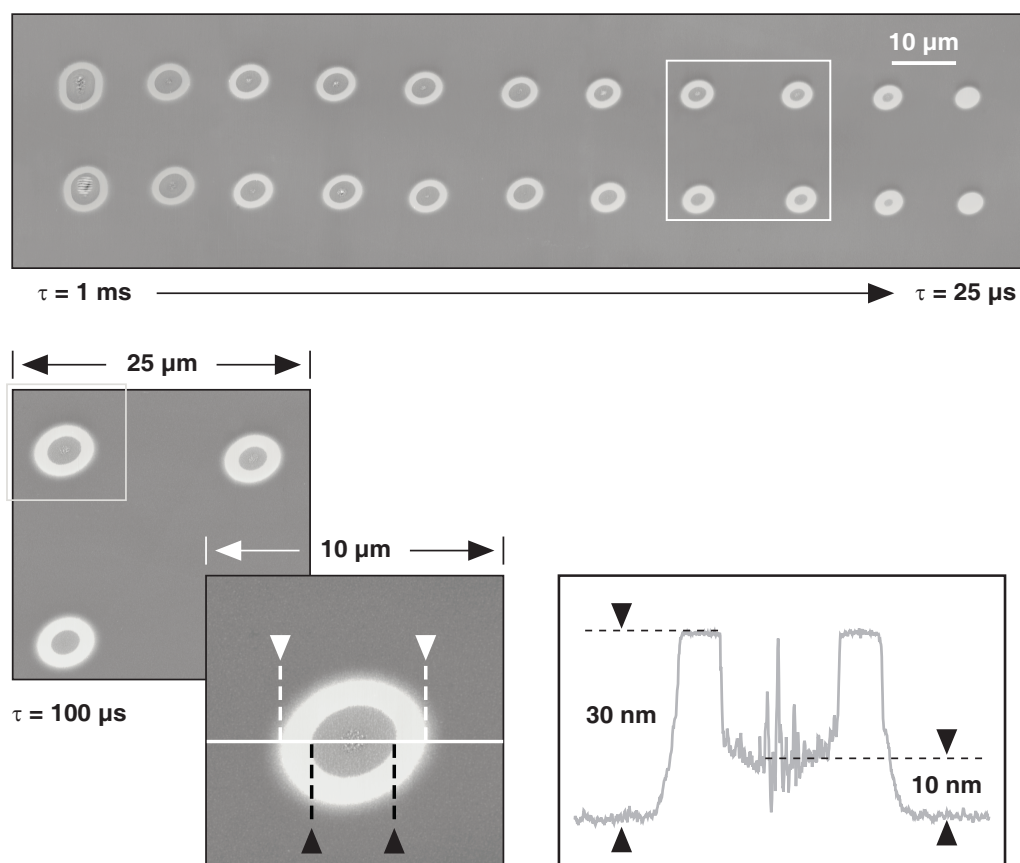


Abb. 4.20.: AFM-Aufnahmen einer strukturierten, H-terminierten Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte im Ultrahochvakuum bei Laserkontaktzeiten von  $t = 1\text{ ms}$ , bis  $t = 25\text{ }\mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12\text{ }\mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von  $1285\text{ mW}$ . Ebenfalls abgebildet ein Höhenprofil der im AFM-Bild markierten Position.

Betrachtet man jedoch zuerst den Außendurchmesser der erzeugten Strukturen (s. Abb. 4.20, weiße Markierung), so ist auch hier wiederum deutlich zu erkennen, dass bei einer gegebenen Laserleistung mit kürzer werdenden Laserkontaktzeiten immer kleinere Strukturen erzeugt werden können. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Durch Variation dieser beiden Parameter konnten mit einem Laserspot von  $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$  Oxidstrukturen im Bereich zwischen  $1.6 \mu\text{m}$  und  $7.7 \mu\text{m}$  präpariert werden.

Analog zu den bisher durchgeführten Strukturierungsexperimenten wurde auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen die Strukturierung H-terminierter Silicioberflächen bei verschiedenen Laserleistungen und Laserkontaktzeiten durchgeführt. Abb. 4.21 zeigt die Abhängigkeit des Außendurchmessers der erzeugten Oxidstruktur von der Laserkontaktzeiten bei unterschiedlichen Laserleistungen. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von 1285 mW bis 954 mW sowie Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  verwendet.

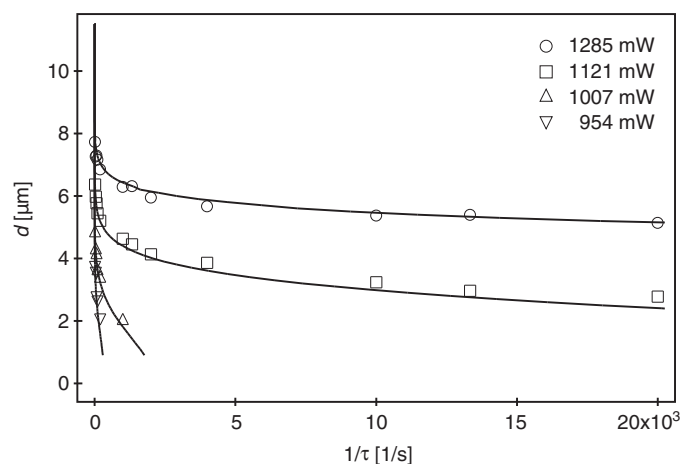


Abb. 4.21.: Strukturierung H-terminierten Silicium-Proben unter UHV-Bedingungen bei Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$ ): Abhängigkeit des Außendurchmessers  $d$  der Oxidstruktur von der Laserkontaktzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Laserleistungen. Die Kurven entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Trägt man nun die experimentellen Daten aus Abb. 4.21 nach Analyse auf Basis der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode in Form eines Arrhenius-Diagramms auf, so sieht man, dass alle Messwerte der unterschiedlichen Datensätze praktisch auf eine Gerade fallen, wie es in Abb. 4.22 zu sehen ist.<sup>81</sup> Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Ergebnissen

<sup>81</sup> Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen lag innerhalb des



## Ergebnisse und Diskussion

für die Strukturierung an Luft lassen sich hier die Messergebnisse unabhängig von der Pulsdauer durch *eine* Gerade anfitzen. Auch dieses Ergebnis wirft erneut die Frage nach dem Einfluss der atmosphärischen Gase auf die zugrunde liegenden Mechanismen auf. Es wird daher auch an dieser Stelle auf das Kapitel 4.2.3 verwiesen.

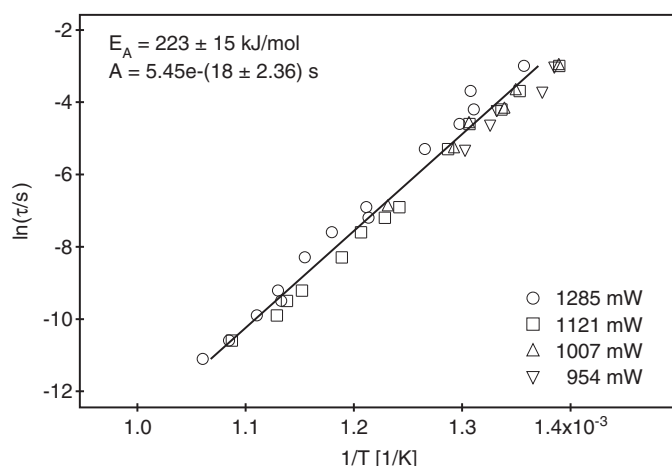


Abb. 4.22.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der H-terminierten Siliciumproben unter UHV-Bedingungen bei Verwendung der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.21.

Aus der linearen Regression ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche unter Ultrahochvakuum-Bedingungen von  $E_A = 222 \pm 26$  kJ/mol sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 1.27 \cdot 10^{17 \pm 2.4} \text{ s}^{-1}$ .<sup>82</sup>

Diese Werte stimmen wiederum gut mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen für die Wasserstoffdesorption aus der Monohydrid-Phase überein. So bestimmten beispielsweise Wise et al. mittels TDS eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 276 \pm 17$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$  [WIS91]. SHG Experimente von Höfer et al. lieferten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren von  $E_A = 239 \pm 10$  kJ/mol und  $\nu = 2 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  [HÖF92]. Darüber hinaus lieferten LITD Experimente von Okada et al. eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 239 \pm 11$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7 \cdot 10^{15 \pm 1} \text{ s}^{-1}$  [OKA94].<sup>83</sup>

experimentellen Fehlers der Messungen.

<sup>82</sup> Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (9) berechnet.

<sup>83</sup> Die hier angeführten kinetischen Parameter wurden allesamt unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bestimmt.



Betrachtet man nun hingegen die Innendurchmesser der entstandenen Ringe (s. Abb. 4.20, schwarze Markierung) erkennt man, dass diese dem gleichen Trend folgen wie er auch bei den Außendurchmessern zu beobachten ist. Bei einer gegebenen Laserleistung und kürzer werdenden Laserkontaktzeiten werden die Innendurchmesser immer kleiner. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Größe ihrer Durchmesser. Abb. 4.23 zeigt exemplarisch für eine Laserleistung von  $P = 1285 \text{ mW}$  den Verlauf dieser Innendurchmesser in Abhängigkeit von der Laserkontaktzeit.

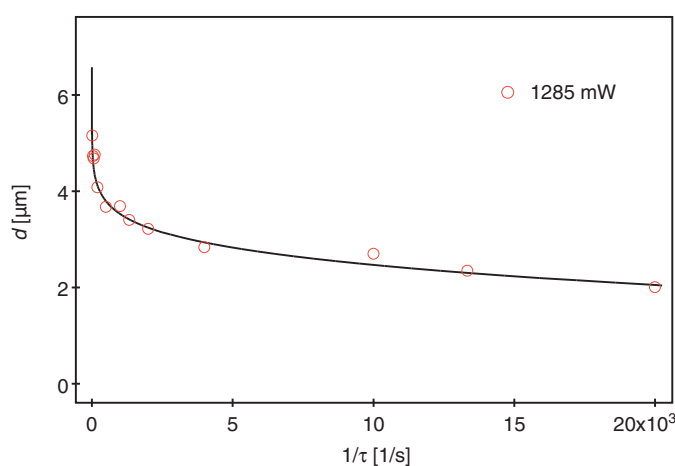


Abb. 4.23.: Strukturierung H-terminierter Siliciumproben unter UHV-Bedingungen bei Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$ ): Abhängigkeit des „Lochdurchmessers“  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für eine Laserleistung von  $1285 \text{ mW}$ . Die Linie entspricht der Rekonstruktion der experimentellen Daten (s. Kapitel 4.1).

Unter der Annahme, dass der zugrunde liegenden Mechanismus der Bildung dieser Strukturen - „einer Art“ Löcher innerhalb der gebildeten Oxidschicht - ebenfalls photothermischer Natur ist, ist es möglich, diese Daten analog zu dem zuvor beschriebenen photothermischen Modell (s. Kapitel 4.1) auszuwerten und so eine Aktivierungsenergie sowie einen Frequenzfaktor für die Bildung dieser „Löcher“ zu bestimmen.

Die Auswertung der Daten aus Abb. 4.23 liefert das folgende Arrhenius-Diagramm. Auch hier fallen die Messwerte wieder nahezu auf eine Gerade. Die hieraus ermittelte Aktivierungsenergie sowie der Frequenzfaktor für die zugrunde liegende Reaktion liegen bei  $E_A = 366 \pm 43 \text{ kJ/mol}$  sowie  $\nu = 9.22 \cdot 10^{21 \pm 5.0} \text{ s}^{-1}$ .

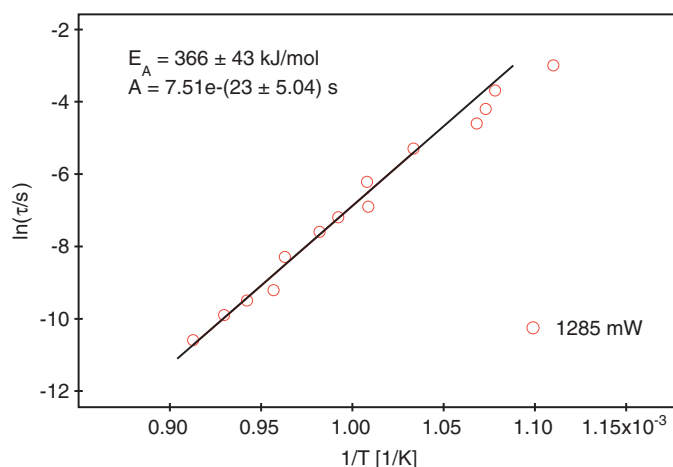


Abb. 4.24.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der H-terminierten Siliciumproben unter UHV-Bedingungen bei Verwendung der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.23.

### Vergleichende Strukturierungsexperimente an Luft

Im Anschluss an die Experimente zur Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate unter Ultrahochvakuum-Bedingungen wurden, zur Evaluierung der Einflüsse von atmosphärischen Gasen auf den zugrunde liegenden Mechanismus der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate, vergleichende Strukturierungsexperimente in der Ultrahochvakuum-Apparatur unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate an Luft in einer Ultrahochvakuum-Apparatur, wie sie in Abb. 3.2 beschrieben ist, vorgestellt.

Die Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen wurde ebenfalls bei verschiedenen Laserleistungen und Laserkontaktzeiten durchgeführt. Die Abb. 4.25 zeigt exemplarisch die Abhängigkeit des Durchmessers der erzeugten kreisförmigen Oxidstruktur von den Laserkontaktzeiten bei einer Laserleistung von 1146 mW. Deutlich zu erkennen ist, dass die Strukturgröße mit Verringerung der Laserkontaktzeit bei konstanter Laserleistung abnimmt. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Durch die Variation dieser beiden Parameter konnten Oxidstrukturen im Bereich zwischen  $1.8 \mu\text{m}$  und  $7.5 \mu\text{m}$  präpariert werden. Auch hier ist anzumerken, dass der verwendete Laserspot mit einem

Durchmesser von  $12 \pm 0.5 \mu\text{m}$  um ein Vielfaches größer ist als die erzeugten oxidischen Strukturen.

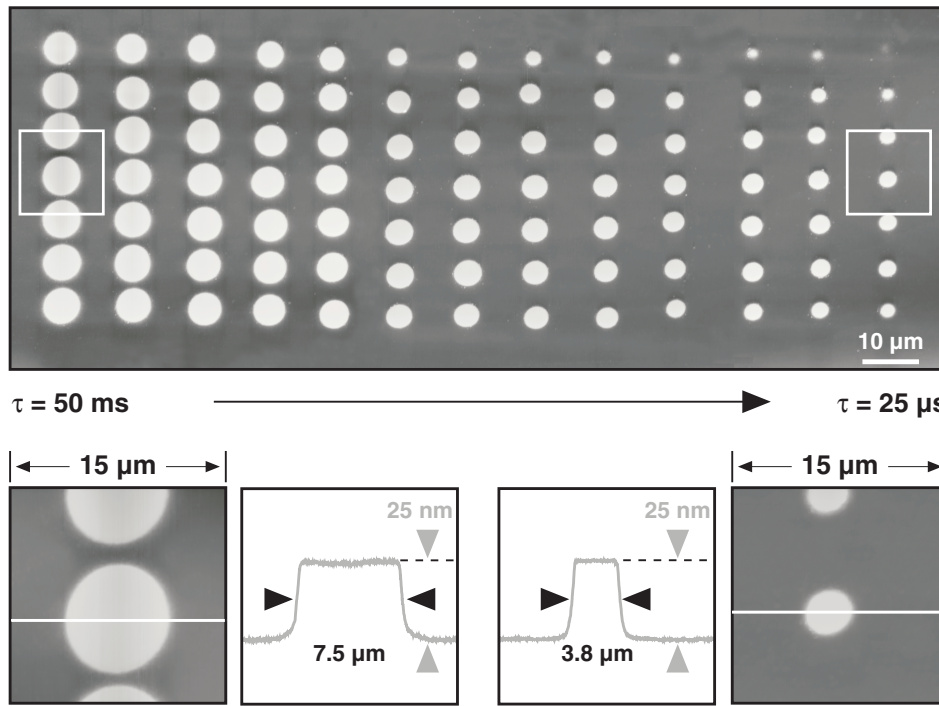


Abb. 4.25.: AFM-Aufnahmen einer strukturierten, H-terminierter Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte in der UHV-Kammer bei atmosphärischen Bedingungen mit Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von 1146 mW.

Um nun diese Ergebnisse mit denen, die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gewonnen wurden, zu vergleichen, wurde auch hier die Strukturierung bei verschiedenen Laserleistungen und Laserkontaktzeiten durchgeführt. Abb. 4.26 zeigt die Abhängigkeit der Strukturbreite der erzeugten Oxidpunkte von den Laserkontaktzeiten bei unterschiedlichen Laserleistungen. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von 1146 mW bis 977 mW sowie Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  verwendet.

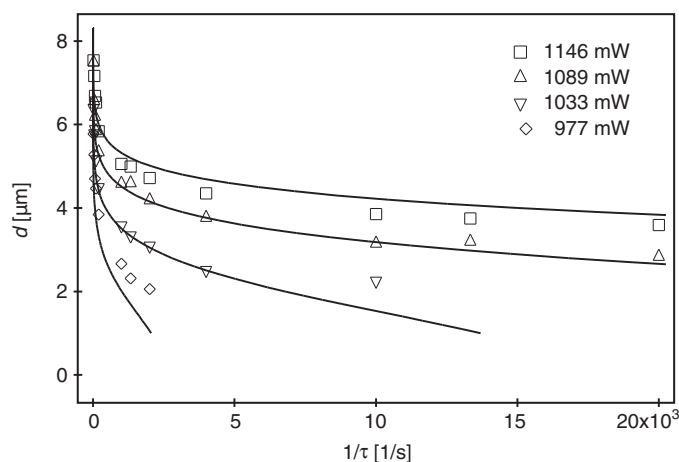


Abb. 4.26.: Strukturierung H-terminierten Silicium-Proben in der UHV-Kammer an Luft bei Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_e = 12 \mu\text{m}$ ): Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  bei unterschiedlicher Laserleistung. Die Linien entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Nach einer Analyse der Datensätze aus Abb. 4.26 auf Basis des zuvor beschriebenen photothermischen Modells und der Auftragung der Ergebnisse in Form eines Arrhenius-Diagramms, sieht man, dass sämtliche Messwerte der unterschiedlichen Datensätze wiederum in einem sehr engen Bereich beieinander liegen. Analoge Resultate wurden bei den zuvor beschriebenen Strukturierungsexperimenten an Luft beobachtet (vgl. Abb. 4.14, Abb. 4.15 und Abb. 4.19). Wie es der Abb. 4.27 zu entnehmen ist, fallen auch hier wieder praktisch alle Messwerte für kurze Pulse von  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$  auf eine Gerade, und die Messdaten für lange Pulse von  $t = 2 \text{ ms}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  auf eine zweite Gerade mit einer unterschiedlichen Steigung.<sup>84</sup> Aus der linearen Regression für kurze Laserkontaktzeiten ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche von  $E_A = 226 \pm 16 \text{ kJ/mol}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 7.2 \cdot 10^{17 \pm 2.5} \text{ s}^{-1}$ .<sup>85</sup> Aus der linearen Regression für Laserpulse von  $t = 2 \text{ ms}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  ergibt sich hingegen eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 119 \pm 19 \text{ kJ/mol}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 9.1 \cdot 10^{9 \pm 2.5} \text{ s}^{-1}$ .

<sup>84</sup> Die unterschiedlichen Geraden entsprechen der linearen Regression für die Messwerte von a)  $t = 25 \mu\text{s}$  bis  $t = 2 \text{ ms}$  (schwarze Gerade) und b)  $t = 5 \text{ ms}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  (gestrichelte Gerade).

<sup>85</sup> Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (24) berechnet.

Die Werte für die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate unter Verwendung langer Laserkontaktzeiten stimmen wiederum gut mit denen von Zhang et al. in der Literatur beschriebenen Ergebnisse für die Oxidation der Monohydrid-Phase durch adsorbierten Sauerstoff überein [ZHA01a], [ZHA01b] (vgl. Seite 77).

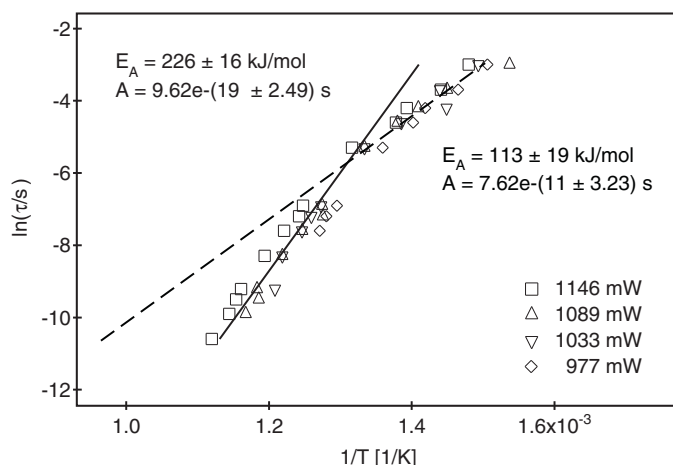


Abb. 4.27.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der H-terminierten Siliciumproben in der UHV-Kammer an Luft bei Verwendung der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.26.

Tab. 4.1.: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter der unterschiedlichen Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumsubstraten.

Aufbau	Optik	$1/e_2$ Spot- durchmesser	$E_A$ [kJ/mol]	$\nu$ [s <sup>-1</sup> ]
II (atmos.)	Objektiv	2.6 $\mu\text{m}$	$231 \pm 16$	$1.22 \cdot 10^{13 \pm 1.5}$
II (atmos.)	Linse	7.0 $\mu\text{m}$	$202 \pm 7$	$3.54 \cdot 10^{13 \pm 0.8}$
I (UHV)	Linse	12.0 $\mu\text{m}$	$222 \pm 26$	$1.27 \cdot 10^{17 \pm 2.4}$
I (atmos.)	Linse	12.0 $\mu\text{m}$	$226 \pm 16$	$7.20 \cdot 10^{17 \pm 2.5}$
II (atmos.) Balgar et al. <sup>86</sup>	Objektiv	2.5 $\mu\text{m}$	$242 \pm 26$	$10^{12.2 \pm 0.9}$
II (atmos.) Balgar et al. <sup>87</sup>	Objektiv	2.5 $\mu\text{m}$	$230 \pm 17$	$8.21 \cdot 10^{12 \pm 1.5}$

86 Die hier aufgeführten Ergebnisse für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor entsprechen den von Balgar et al. bestimmten Werten für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche, ermittelt auf Basis des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Modells. [HAR06]

87 Die hier genannten Werte wurden auf Basis des in Kapitel 4.1 beschriebenen photothermischen Modells, unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Reflektivität des Siliciums, mittels der von Balgar et al. ermittelten experimentellen Daten bestimmt (vgl. Kapitel 4.2.1).

## Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 4.1 sind sämtliche im Rahmen dieser Arbeit entstanden Ergebnisse der jeweiligen Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumsubstraten aufgeführt, die sowohl an Luft (atmos.; für kurze Laserkontaktzeiten) als auch unter Ultrahochvakuum Bedingungen ermittelt wurden.

Zur besseren Veranschaulichung bzw. Vergleichbarkeit der ermittelten kinetischen Parameter der Aktivierungsenergie, sind diese inklusive ihrer individuellen Fehler, in Abb. 4.28 graphisch dargestellt.

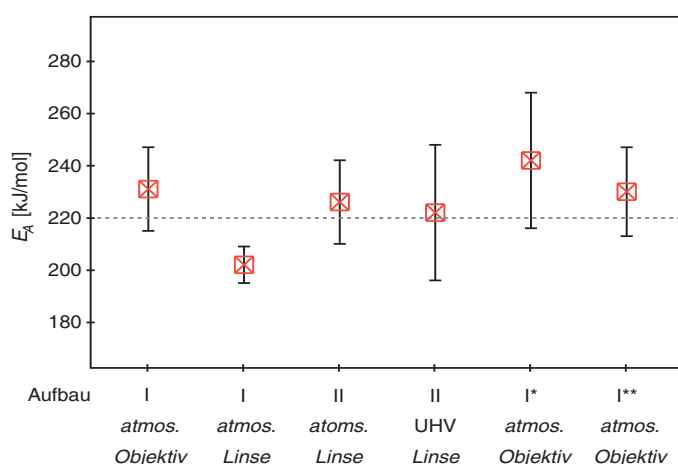


Abb. 4.28.: Graphischer Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter der unterschiedlichen Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumsubstraten. Die gestrichelte Linie entspricht dem arithmetischen Mittel sämtlicher abgebildeter Aktivierungsenergien. (Aufbau 1 entspricht dem Aufbau aus Abb. 3.8, Aufbau 2 den aus Abb. 3.2 bzw. Abb. 3.3)

Zu erwähnen bleibt, dass sämtliche Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumsubstraten, die an Luft durchgeführt wurden, ein ähnliches Verhalten zeigen. Oberhalb einer gewissen Laserkontaktzeit, üblicherweise um  $t = 1$  ms, weichen die Ergebnisse der Strukturierung von denen für kurze Kontaktzeiten ab, folgen diese Daten einer anderen Geradengleichung in den jeweiligen Arrheniusdiagrammen (vgl. Abb. 2.17, Abb. 2.21, Abb. 4.14, Abb. 4.19, Abb. 4.22, Abb. 4.27). Ein derartiges Verhalten konnte hingegen bei den Strukturierungsexperimenten unter Ultrahochvakuum-

\* Die hier aufgeführten Ergebnisse für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor entsprechen den von Balgar et al. bestimmten Werten für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche, ermittelt auf Basis des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Modells. [HAR06]

\*\* Die hier genannten Werte wurden auf Basis des in Kapitel 4.1 beschriebenen photothermischen Modells, unter Berücksichtigung einer temperaturabhängigen Reflektivität des Siliciums, mittels der von Balgar et al. experimentell ermittelten Daten bestimmt (vgl. Kapitel 4.2.1).

Bedingungen nicht beobachten werden. Dies führt zu einer Annahme, dass die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate an Luft bei Verwendung kurzer Laserkontaktzeiten nach dem gleichen Mechanismus abläuft wie die Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen, bei dem der Sauerstoff nicht am reaktionslimitierenden Schritt beteiligt ist. Zum anderen führen diese Ergebnisse zu der Vermutung, dass die Strukturierung an Luft bei Verwendung langer Laserkontaktzeiten nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen kann, bzw. dass andere Prozesse, wie beispielsweise eine einsetzende thermische Oxidation der H-Terminierung durch Luftsauerstoff bzw. Wasser, am reaktionslimitierenden Schritt beteiligt sein können.

Zusätzlich zu den punktförmigen Strukturen werden bei der Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ringförmige Oxidstrukturen erzeugt. Diese werden vornehmlich bei hohen Laserleistungen und langen Laserkontaktzeiten gebildet, was darauf schließen lässt, dass auch im Ultrahochvakuum zusätzlich zu der reinen Desorption des Wasserstoffs weitere Prozesse bei der photothermischen Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate beteiligt sind.

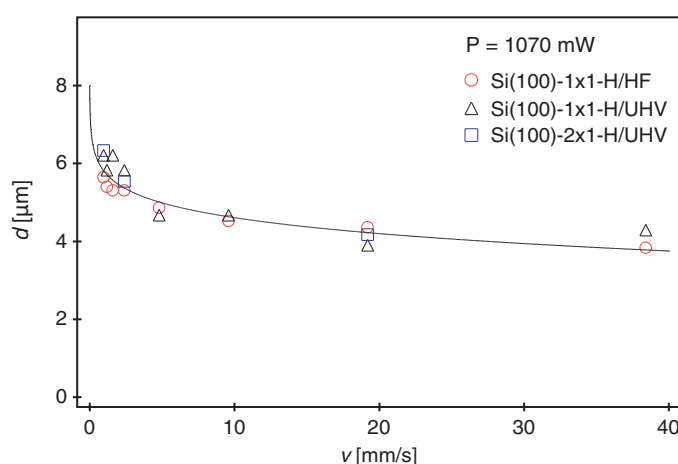


Abb. 4.29.: Vergleich der Strukturbreite  $d$  in Abhängigkeit der Schreibgeschwindigkeit für die Strukturierung unterschiedlich H-terminierter Silicium-Proben (SiH (HF), Si(100)1x1-H und Si(100)2x1-H unter UHV-Bedingungen. Durchgeführt wurde die Strukturierung in der in Abb. 3.3 beschriebenen UHV-Apparatur.

Die Ergebnisse der Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumsubstraten, welche unter Ultrahochvakuum-Bedingungen präpariert wurden (Si(100)-1x1-H und Si(100)-2x1-H vgl. Kapitel 2.1.3), sind, wie der Abb. 4.29 zu entnehmen ist, vergleichbar

mit den Ergebnissen aus Strukturierungsexperimenten von nasschemisch präparierten H-terminierten Siliciumsubstraten [MAT06].<sup>88</sup>

Eine detaillierte Diskussion bezüglich des zugrunde liegenden Mechanismus der Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate sowie des Einflusses von atmosphärischen Gasen auf diesen, wird im folgenden Kapitel angeführt.

### 4.2.3. *Zum Mechanismus*

Die von Balgar et al. durchgeführten Strukturierungsexperimente wurden ausnahmslos an Luft durchgeführt, d.h. während des gesamten Strukturierungsprozesses waren reaktive Moleküle wie beispielsweise Sauerstoff oder Wasser anwesend. Setzt man nun voraus, dass die Strukturierung einem photothermischen Mechanismus folgt, stellt sich die Frage, ob die bei der Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten einsetzende Oxidation in den limitierenden Reaktionsschritt involviert ist oder erst nachgelagert erfolgt. In der Literatur werden zwei mögliche Reaktionsszenarien diskutiert: Eines basiert auf der direkten Einbindung des Sauerstoffs in die vorhandene Adsorbatschicht [ZHA01a], [ZHA01b]. Eine andere Möglichkeit wäre zunächst eine thermische Desorption des Wasserstoffs, der eine Oxidation des Substrats nachgelagert ist [GUP88], [SIN90], [WIS91], [HÖF92], [FLO93], [OKA94], [GRE95], [HIR97]. Beide Reaktionsszenarien liefern oxidische Strukturen auf H-terminierten Siliciumsubstraten.

Genau diese Fragestellung nach dem Einfluss von Sauerstoff oder Wasser auf den zugrunde liegenden Mechanismus der Strukturierung H-terminierter Siliciumoberflächen, kann nun mit den im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführten Strukturierungsexperimenten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen beantwortet werden.

Die Ergebnisse dieser hier vorliegenden Arbeit zeigen erstmals, dass die Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen grundsätzlich möglich ist und analoge Ergebnisse liefert, wie sie auch an Luft beobachtet werden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Strukturierung eher dem zweiten Reaktionsszenario folgt, wobei zunächst der Wasserstoff thermisch desorbiert wird und die Bildung des Oxids in einem nachgelagerten nicht reaktionslimitierenden Schritt stattfindet.

Betrachtet man nun erneut die Resultate sämtlicher Strukturierungsexperimente der H-terminierten Siliciumsubstrate, die sowohl an Luft als auch unter Ultrahochvakuum-

---

<sup>88</sup> Zur nähren Erläuterung siehe [MAT06].



Bedingungen durchgeführt wurden, so fällt auf, dass sie alle ein ähnliches Verhalten zeigen. So nimmt die Größe der erzeugten Oxidstruktur bei konstanter Laserleistung mit Verringerung der Laserkontaktzeit ab. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Dabei können durch die Variation dieser beiden Parameter Oxidstrukturen präpariert werden, die um ein Vielfaches kleiner sind als der jeweils verwendete Laserspotdurchmesser. Dieses lässt darauf schließen, dass alle hier beobachteten Strukturierungen einem ähnlichen oder gar dem gleichen Mechanismus folgen.

Darüber hinaus ist den Arrhenius-Diagrammen (vgl. Abb. 2.17, Abb. 2.21, Abb. 4.14, Abb. 4.19, Abb. 4.22, Abb. 4.27) zu entnehmen, dass bei kurzen Laserkontaktzeiten üblicherweise bis zu  $t = 1$  ms alle Datensätze sowohl an Luft als auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen einen gleichen Verlauf zeigen. So fallen hierbei die jeweiligen Daten auf eine Gerade in den entsprechenden Arrhenius-Auftragungen. Erst bei langen Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 1$  ms variieren die Ergebnisse. Oberhalb dieser Kontaktzeiten weichen die Ergebnisse der Strukturierung an Luft für lange Laserkontaktzeiten von denen für kurze Kontaktzeiten ab. So fallen sämtliche Daten für Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 1$  ms auf eine zweite Gerade mit einer geringeren Steigung. Dieses Verhalten konnte hingegen bei den Strukturierungsexperimenten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen nicht beobachtet werden. So fallen hierbei praktisch alle Datensätze unabhängig von der Laserkontaktzeit auf eine Gerade in der Arrhenius-Auftragung. Ein Abknicken der Messwerte oberhalb einer Laserkontaktzeit von 1 ms konnte hier nicht beobachtet werden.

Das bei den Strukturierungsexperimenten an Luft beobachtete Verhalten - ein Abknicken der aus den Messdaten berechneten Werte oberhalb einer Laserkontaktzeit von 1 ms (vgl. Abb. 4.14, Abb. 4.19, Abb. 4.27) - ist darauf zurückzuführen, dass bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen (Laserleistungen und Laserspotdurchmesser) ab einer Laserkontaktzeit von 1 ms breitere Oxidstrukturen erzeugt werden, als es im Ultrahochvakuum der Fall ist (vgl. Abb. 4.22).

Diese Abweichungen der Strukturierungsergebnisse zwischen atmosphärischen- und Ultrahochvakuum-Bedingungen bei einer vergleichbaren Laserleistung über den gesamten Bereich der in dieser Arbeit verwendeten Laserkontaktzeiten sind in Abb. 4.30 graphisch dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass oberhalb von  $t = 1$  ms mit zunehmender Laserkontaktzeit die Abweichungen der jeweiligen Strukturgrößen stark zunehmen. So beträgt beispielsweise die Differenz bei einer Laserleistung von  $P = 1105 \pm 15$  mW für eine Laserkontaktzeit von  $t = 50$  ms genau 18%, wobei die

## Ergebnisse und Diskussion

Abweichungen bei sehr kurzen Laserkontaktzeiten ( $t = 15 \mu\text{s}$  bis  $t = 1 \text{ ms}$ ) im Bereich zwischen 1% und 3% liegen.<sup>89</sup>

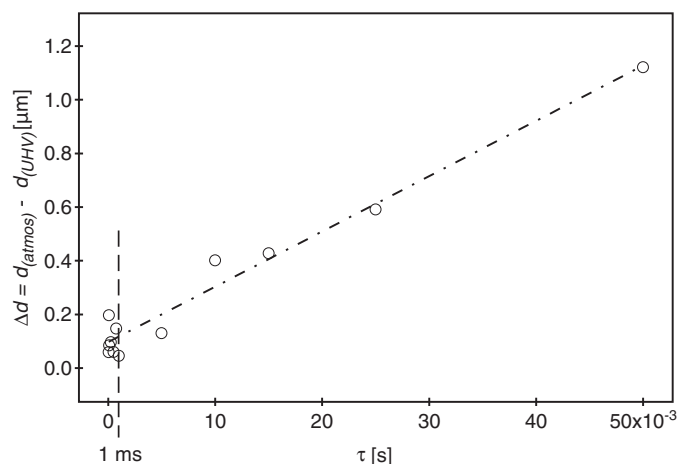


Abb. 4.30.: Differenz der Strukturgröße für die Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten zwischen Ultrahochvakuum- und an Luft bei einer gegebenen Laserleistung von  $1105 \pm 15 \text{ mW}$ . Grundlage der hier berechneten Abweichungen sind die Daten aus Abb. 4.21 und Abb. 4.26.

Dieses hier beobachtete Verhalten der Strukturierung führt zu der Annahme, dass die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate abhängig von der Laserkontaktzeit und den jeweilig herrschenden Bedingungen (atmosphärisch /UHV) nach unterschiedlichen Mechanismen abläuft, bzw. dass andere Prozesse, wie beispielsweise eine einsetzende thermische Oxidation der H-Terminierung durch Luftsauerstoff, am reaktionslimitierenden Schritt beteiligt sind.

Eine mögliche Erklärung der hier beobachteten Abweichungen ist, dass bei langen Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 1 \text{ ms}$  zusätzlich zu der reinen Desorption des Wasserstoffs ein weiterer Prozess in Anwesenheit von Luftsauerstoff stattfindet. Ein solcher Prozess könnte eine thermische Oxidation der Bereiche sein, die an den erzeugten Punktstrukturen direkt angrenzt. Die in diesen Randbereichen erreichten Temperaturen reichen zwar nicht aus, um eine lokale Wasserstoffdesorption inklusive einer anschließenden Oxidation zu initiieren, jedoch wäre eine vergleichsweise langsame thermische Oxidation möglich. Diese würde zu einer Verbreiterung der Oxidstrukturen bei den Strukturierungsexperimenten an Luft durch die Anwesenheit von Sauerstoff

<sup>89</sup> Dieser Bereich entspricht ebenfalls dem Bereich der experimentellen Fehler der Messungen.

führen. Eine hohe Laserkontaktzeit ist für diesen Prozess von Vorteil, da diese langsame Oxidation lange Reaktionszeiten braucht. Dadurch ist vor allem bei längeren Laserkontaktzeiten der Durchmesser der an Luft erzeugten Oxidstruktur größer, als der der im UHV erzeugten Strukturen.

Die Ergebnisse der Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten an Luft, welche in Abb. 4.31 dargestellt sind, bestätigen die zuvor aufgestellte These, dass unterschiedliche Prozesse an der Bildung der Strukturen beteiligt sind. In der Abb. 4.31 ist beispielsweise deutlich zu erkennen, dass nicht nur die Bereiche in denen die Temperaturen Werte erreichen, in denen eine sofortige Desorption des Wasserstoffs erfolgt sowie deren direkt angrenzende Randbereiche beeinflusst werden, sondern, dass sich der Einfluss auf die H-Terminierung über diese Bereiche hinaus ausdehnt. Hierbei ist zu beobachten, dass das Areal, welches in einem vergleichsweise geringen Maße durch die Belichtung mittels des Lasersstrahls beeinflusst wird, ungefähr der Größe des hier verwendeten Laserspots ( $7 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ) entspricht. Diese Beobachtung wurde unabhängig von der verwendeten Laserleistung sowie der Laserkontaktzeit gemacht. Die vom Laser beleuchteten Areale grenzen sich leicht aber deutlich von der nicht belichteten Oberfläche ab (angedeutet durch die eingezeichneten Kreise). Den zusätzlich abgebildeten Höhenprofilen ist ein geringer Topographieunterschied von bis zu 5 nm im Vergleich zu den nicht belichteten Bereichen zu entnehmen, wobei der Einfluss zum Rand der belichteten Areale jeweils stark abnimmt.

Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der in Abb. 4.31 abgebildeten Strukturen ist die folgende: Während der Belichtung von H-terminierten Siliciumsubstraten an Luft tritt zum einen im Zentrum des Laserspots eine sofortige Desorption des Wasserstoffs ein. Zum anderen tritt unter Anwesenheit von Sauerstoff in den direkt angrenzenden Bereichen eine zusätzliche thermische Oxidation ein, wobei diese vollständige thermische Oxidation zur Ausbildung einer verbreiterten Oxidstruktur führt. Darüber hinaus wäre durch den Temperaturanstieg im gesamten belichteten Areal der Probe eine partielle Oxidation entweder durch physisorbiertes Wasser oder auch durch Luftfeuchtigkeit denkbar.<sup>90</sup> Abhängig von der Temperatur bzw. von der Entfernung zum Zentrum des Laserspots könnte die Oxidation durch Wasser vollständig, nahe den Bereichen in denen eine Desorption des Wasserstoffs bzw. eine thermische Oxidation stattfindet, oder nur partiell über das gesamte belichtete Areal stattfinden. Eine partielle Oxidation, welche zum Rand der belichteten Areale abnimmt, würde die Ausbildung der

---

<sup>90</sup> Bei der Annahme eines Laserspotdurchmessers von  $d = 7 \mu\text{m}$  würden im gesamten belichteten Areal Temperaturen oberhalb von  $T = 700\text{-}850\text{K}$  vorherrschen (vgl. Abb. 4.5). Yabumotu et al. beobachteten, dass genau bei diesen Temperaturen ( $800\text{K}\text{-}1100\text{K}$ ) eine durch Wasser beschleunigte Oxidation der H-terminierten Substratoberfläche stattfindet [YAB91].

## Ergebnisse und Diskussion

in Abb. 4.31 dargestellten Topographie erklären. Die Entstehung dieser Strukturen ist dabei auf Ihre Konservierung durch den anisotropen Ätzenprozess zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.4.). Hierbei fungiert die partiell oxidierte Substratoberfläche als eine Art temporäre Ätzmaske deren Einfluss zum Rand der belichteten Areale immer geringer wird und somit zu dem in Abb. 4.31 angedeuteten Topographieunterschied von bis zu 5 nm im Vergleich zur nicht belichteten Substratoberfläche führt.

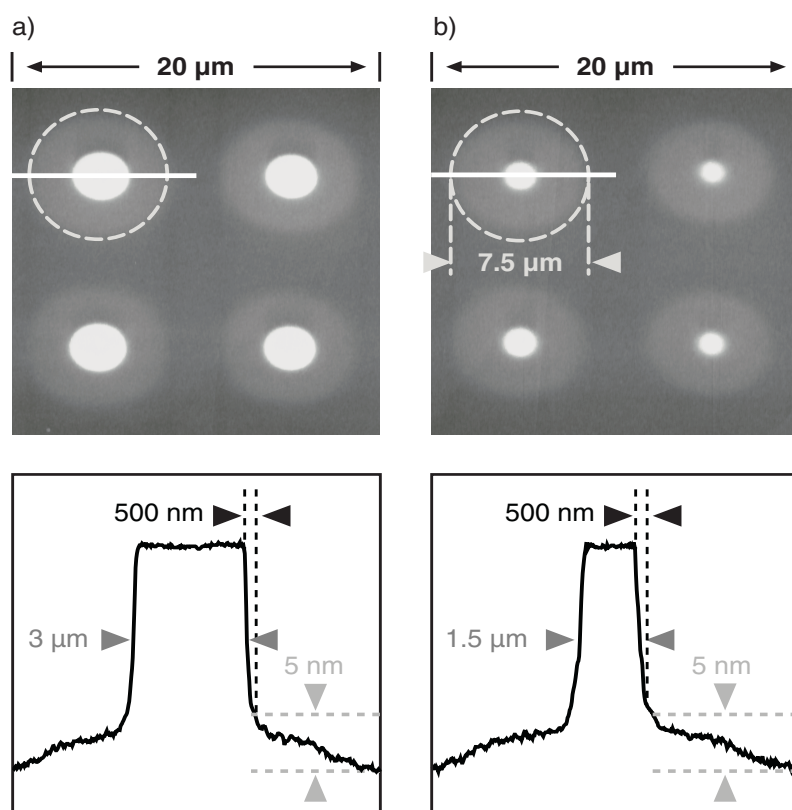


Abb. 4.31.: AFM-Aufnahmen strukturierter, H-terminierter Siliciooberflächen für Laserkontaktzeiten von jeweils 25 ms und 15 ms (von links nach rechts), sowie korrespondierende Höhenprofilen der in den AFM-Aufnahmen gekennzeichneten Positionen für a) 955 mW und b) 832 mW. Die Strukturierung erfolgte an Luft.<sup>91</sup>

Die Abb. 4.32 zeigt die schematische Darstellung der zuvor beschriebenen Prozesse, die während der laserinduzierten photothermischen Strukturierung von H-terminierten Siliciooberflächen an Luft bei kurzen und langen Laserkontaktzeiten ablaufen.

Bei einer erneuten Betrachtung der Ergebnisse der Strukturierungsexperimente von H-terminierten Siliciumsubstraten unter UHV-Bedingungen (vgl. Abb. 4.20) fällt auf, dass

<sup>91</sup> Ein analoges Verhalten wurde ebenfalls für die Strukturierung Deuterium-terminierter Siliciumsubstrate beobachtet.

vornehmlich bei hohen Laserleistungen und langen Laserkontaktzeiten die Resultate der Strukturierungen von denen für geringe Laserleistungen und kurze Laserkontaktzeiten sowie von denen, wie sie an Luft beobachtet wurden, stark abweichen. So werden bei hohen Laserleistungen und langen Laserkontaktzeiten nicht kreisförmige, sondern ringförmige Strukturen erzeugt.<sup>92</sup>

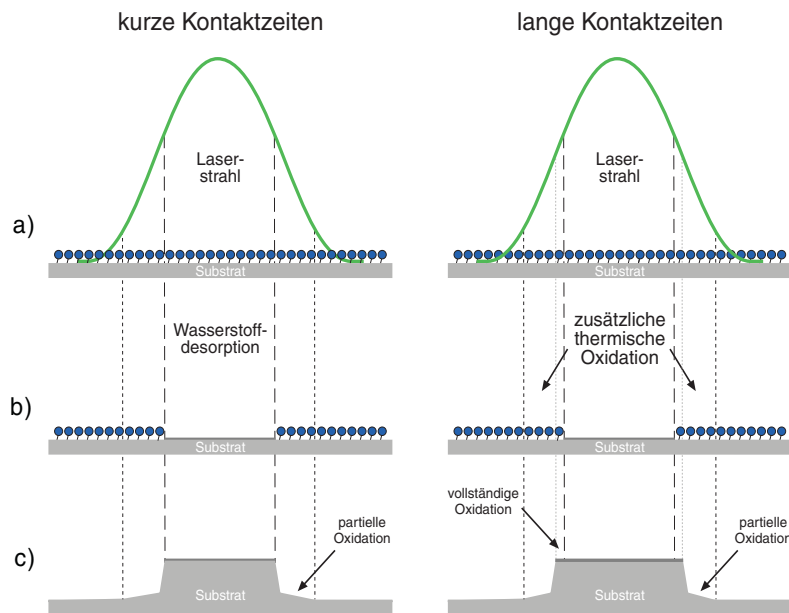


Abb. 4.32.: Schematische Darstellung der laserinduzierten photothermischen Strukturierung einer H-terminierten Siliciooberfläche an Luft für kurze und lange Laserkontaktzeiten: a) Belichtung der intakten H-terminierten Siliciooberfläche durch einen Laserpuls; b) strukturierte H-terminierte Siliciooberfläche; c) resultierende Topographie nach dem anisotropen Ätzprozess.

Betrachtet man nun die Unterschiede im Ablauf der Strukturierung der H-terminierten Siliciumsubstrate zwischen atmosphärischen und UHV-Bedingungen, so findet bei der Strukturierung an Luft die Oxidation während oder direkt nach der Belichtung durch den Laser statt, wohingegen bei der Strukturierung der H-terminierten Siliciumsubstrate im UHV zunächst keine Oxidation der Oberflächen stattfindet. Diese findet erst nachgelagert zu dem Zeitpunkt statt, an dem die Proben nach der Belichtung der UHV Kammer entnommen und der Luft ausgesetzt werden.

<sup>92</sup> Ähnliches Ergebnisse wurden ebenfalls von Mathieu et al. beobachtet. Sie führten Laserstrukturierungsexperimente an H-terminierten Siliciooberfläche unter definierten Bedingungen durch [MAT06].

Daher wäre folgendes Szenario zur Bildung der ringförmigen Strukturen denkbar: Durch die Belichtung der Substratoberfläche mit einem fokussierten Laser entstehen zum einen Temperaturen, die eine sofortige Desorption des atomaren Wasserstoffs zur Folge haben. Zum anderen werden während der Belichtung im Zentrum der Laserspots Temperaturen oberhalb von 1400 K auf der Substratoberfläche erzeugt, bei denen es zur Sublimation des Siliciums im Ultrahochvakuum kommen kann.<sup>93</sup> Durch die Sublimation des Siliciums im Zentrum des Laserspots können so während der Strukturierung Löcher in der Substratoberfläche erzeugt werden. Nachdem die Proben nach der Strukturierung dem Ultrahochvakuum entnommen werden, kommt es durch Luftsauerstoff zu einer schlagartigen Oxidation jener Bereiche, in denen der Wasserstoff und das Silicium desorbiert wurden. Eine anschließende Konservierung durch das anisotrope Ätzen trägt die umliegenden H-terminierten Bereiche ab, wodurch die in Abb. 4.20 gezeigten kreisringförmigen Strukturen entstehen.

Abb. 4.33 zeigt schematisch die unterschiedlichen Prozesse, die während der Strukturierung von H-terminierten Silicioberflächen im Ultrahochvakuum abhängig von der Laserkontaktzeit bzw. Laserleistung ablaufen, sowie deren entsprechende Strukturen nach dem anisotropen Ätzen, resultierend zum einen in punktförmigen Strukturen für kurze Laserkontaktzeiten sowie in ringförmigen Strukturen für lange Laserkontaktzeiten.

Betrachtet man nun die entstandenen „Löcher“, so fällt auf, dass die Größe dieser Löcher von den gleichen Faktoren abhängt, die die Dimension sämtlicher in dieser Arbeit erzeugten Strukturen bestimmt. So nimmt die Größe der erzeugten Löcher bei konstanter Laserleistung mit Verringerung der Laserkontaktzeit ab. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Dabei können durch die Variation dieser beiden Parameter Strukturen präpariert werden, die um ein Vielfaches kleiner sind als der jeweils verwendete Laserspotdurchmesser (vgl. Abb. 4.20). Dieses lässt darauf schließen, dass auch hier ein photothermischer Mechanismus zugrunde liegt. Zudem konnte beobachtet werden, dass die Differenz zwischen dem Außendurchmesser und dem Innendurchmesser der gebildeten Ringe bei einer gegebenen Laserleistung unabhängig von der Laserkontaktzeit konstant ist. So beträgt beispielsweise diese Differenz bei der in Abb. 4.20 dargestellten Strukturierung genau  $2.42 \pm 0.03 \mu\text{m}$ . Dies lässt zusätzlich darauf schließen, dass die beiden beobachteten

---

<sup>93</sup> Wolf et al. führten in genau diesem Temperaturbereich von 1400 K-1450 K Ultrahochvakuum-Untersuchungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Sublimation von Silicium durch. Sie bestimmten hierbei eine Aktivierungsenergie für die Sublimation von Silicium sowohl für Si(100)- als auch die Si(111)-Oberfläche zu  $E_A = 394 \pm 48 \text{ kJ/mol}$  [WOL93].

Prozesse, die Desorption des Wasserstoff sowie die Sublimation des Siliciums - also die Entstehung der Löcher - im Zentrum des Laserstrahls korreliert, bzw. gekoppelt sind.

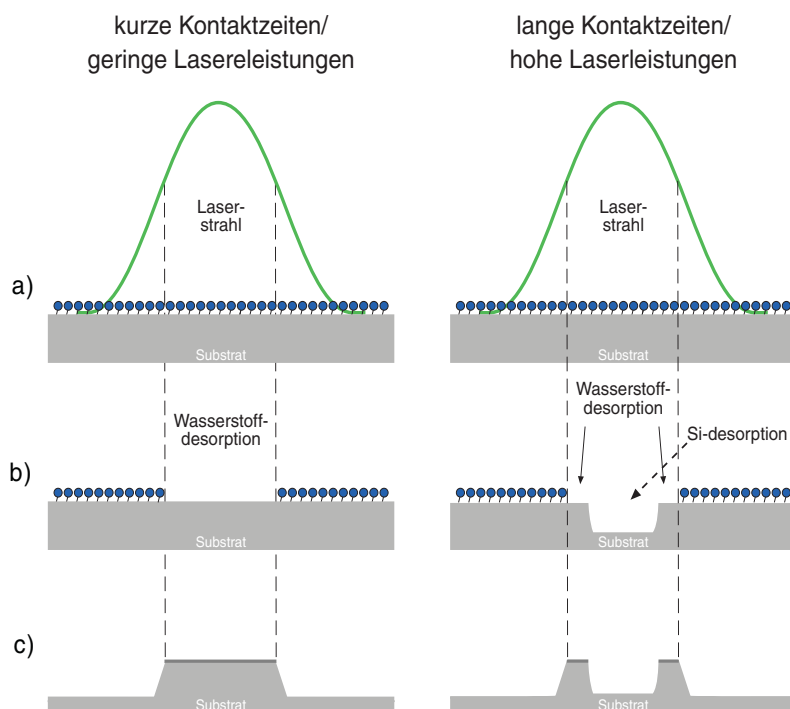


Abb. 4.33.: Schematische Darstellung der laserinduzierten photothermischen Strukturierung einer H-terminierten Silicioberfläche unter UHV-Bedingungen für kurze und lange Laserkontaktzeiten, bzw. geringe und hohe Laserleistungen: a) Belichtung der intakten H-terminierten Silicioberfläche durch einen Laserpuls; b) strukturierte H-terminierte Silicioberfläche; c) resultierende Topographie nach dem anisotropen Ätzprozess.

Unter der Annahme, dass die Bildung dieser Löcher ebenfalls einem Mechanismus photothermischer Natur folgt, ist auch hier die Bestimmung der kinetischen Parameter der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors für die zugrundeliegende Reaktion möglich. Eine Bestimmung dieser auf Basis der Daten aus Abb. 4.23 liefern Werte für die Aktivierungsenergie von  $E_A = 366 \pm 33 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 9.22 \cdot 10^{21 \pm 5.0} \text{ s}^{-1}$ . Der hier ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie stimmt recht gut mit der von Wolf et al. bestimmten Aktivierungsenergie der Sublimation von Silicium von einer Silicioberfläche überein. Sie ermittelten in ihren Ultrahochvakuum-Untersuchungen für die Sublimation von Silicium bei Temperaturen um 1400 K-1450 K

## Ergebnisse und Diskussion

sowohl für die Si(100)- als auch für die Si(111)-Oberfläche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 394 \pm 48 \text{ kJ/mol}$  [WOL93].

Ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei dem hier beobachteten Phänomen um eine Sublimation des Siliciums handelt, ist die entstandene Topographie der Oberfläche im Inneren der durch Sublimation des Siliciums entstandenen Löcher (vgl. Abb. 4.20). Wolf et al. beobachteten, dass mit der fortschreitenden Sublimation von Silicium bei Temperaturen um 1455 K die Oberflächenrauheit immer mehr zunimmt. Dies deckt sich mit der starken Oberflächenrauheit im Inneren der kreisringförmigen Strukturen. So weist die Oberfläche im Inneren des Kreises eine quadratisch gemittelte Rauheit von  $R_q = 3.81 \text{ nm}$  auf, wohingegen die umliegenden Bereiche eine sehr viel geringere Rauheit von  $R_q = 0.584 \text{ nm}$  aufweisen (vgl. Abb. 4.20).

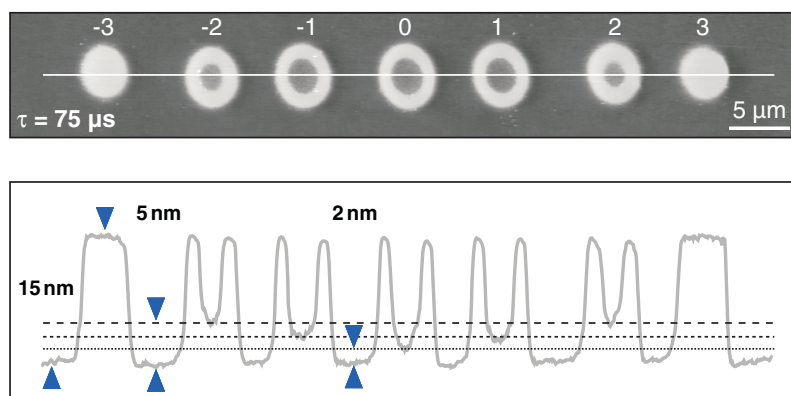


Abb. 4.34.: AFM-Aufnahmen einer strukturierten, H-terminierter Siliciumprobe nach dem anisotropen Ätzen. Die Strukturierung erfolgte unter UHV Bedingungen mit einer Laserkontaktzeit von 75 μs unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von 1285 mW. Ebenfalls abgebildet ist ein Höhenprofil der im AFM-Bild markierten Position.

Darüber hinaus stützen die Strukturierungsergebnisse aus Abb. 4.34 diese These. Betrachtet man die experimentellen Bedingungen bei der Strukturierung im UHV (Aufbau I; vgl. Abb. 3.2 und Abb. 3.7), so bewegt sich beim Strukturierungsprozess die fokale Ebene des Laserspots auf einer Sphäre über die Substratoberfläche (vgl. Kapitel 3.6.1). Die Folge daraus ist, dass der Laserspotdurchmesser beim Bewegen über die Substratoberfläche ein Minimum in Position 0 (vgl. Abb. 4.34) durchläuft. Dementsprechend werden genau auf dieser Position die auf der Substratoberfläche erzeugten Temperaturen ein Maximum durchlaufen. Betrachtet man nun die Abb. 4.34 erneut, so



sieht man, dass im Bereich um die Positionen 0 die Löcher am tiefsten sind und zum Rand flacher werden, bzw. ganz verschwinden (Pos. 3/-3). Sollte es sich bei den hier beobachteten Phänomenen der Entstehung der Löcher um ein Phänomen handeln das nicht direkt bei der Strukturierung, wie der Sublimation von Silicium ins UHV, sondern bei einem Prozess der erst nachträglich, beispielsweise beim abschließenden anisotropen Ätzen entsteht, dann sollten die Löcher unabhängig von der Größe gleiche Tiefen aufweisen. Da dies jedoch nicht der Fall ist, unterstützen die hier erhaltenen experimentellen Ergebnisse die zuvor aufgestellte These, dass es sich bei dem hier beobachteten Prozess um eine laserinduzierte Sublimation des Siliciums ins UHV handelt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass der Strukturierung von H-terminierten Siliciumoberflächen ein photothermischer Mechanismus zugrunde liegt, der vorwiegend nach einem Reaktionsszenario abläuft, bei dem zunächst eine thermische Desorption des Wasserstoffs stattfindet, der eine Oxidation des Substrats folgt. Dieses gilt vornehmlich für die Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen sowie für die Strukturierung an Luft bei Laserkontaktzeiten bis zu  $t = 1\text{ms}$ , welche äquivalente Resultate liefern.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei der Strukturierung bei Raumbedingungen an Luft bei Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 1\text{ms}$  zusätzlich weitere Prozesse stattfinden, die auf der direkten Einbindung des Sauerstoffs bzw. des Wassers in die vorhandene Adsorbatschicht der Wasserstoff-Terminierung basieren.

Des weiteren wurden zusätzlich zu den üblichen punktförmigen Strukturen bei der Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bei hohen Laserleistungen und langen Laserkontaktzeiten ringförmige Oxidstrukturen erzeugt. Die Entstehung dieser Strukturen könnte auf eine zusätzlich zu der reinen Desorption des Wasserstoffs stattfindende Sublimation von Silicium erklärt werden.

### 4.3. Strukturierung ODS-beschichteter Substrate

Im Kapitel 4.3 werden die Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate, die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit gewonnen wurden, vorgestellt. Zu Beginn dieses Kapitels wird detailliert auf die experimentellen Ergebnisse der Strukturierung mittels unterschiedlicher Laseraufbauten bei unterschiedlichen Bedingungen (atmosphärisch/UHV) eingegangen. Im Anschluss daran wird die Analyse der experimentellen Daten nach dem zuvor vorgestellten photothermischen Modell (s. Kapitel 4.1) beschrieben. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch eine Diskussion bezüglich der zugrunde liegenden Mechanismen der photothermischen Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate sowie des Einflusses atmosphärischer Gase auf die grundlegenden Prozesse.

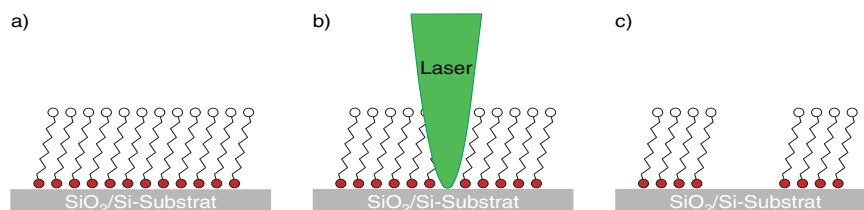


Abb. 4.35.: Schematische Darstellung der laserinduzierten photothermischen Strukturierung eines ODS-beschichteten  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrats: a) intakte ODS-beschichtete  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrats; b) Belichtung der Probe durch einen Laserpuls; c) strukturiertes ODS-beschichtetes  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat.

Die Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate ist in Abb. 4.35 a) bis c) schematisch dargestellt. Vor der eigentlichen Strukturierung wird auf das Siliciumsubstrat eine ODS-Monoschicht aufgebracht. Im Anschluss daran wird die Probe mit Laserpulsen definierter Länge belichtet, wodurch die ODS-Monoschicht lokal desorbiert oder zersetzt wird. Zurück bleibt eine lateral strukturierte ODS-Monoschicht.

### 4.3.1. Strukturierung an Luft

Zu Beginn dieser Arbeit stellte sich auch hier die Frage, welchen Einfluss die Verwendung von Laserpulsen im Gegensatz zur Verwendung eines kontinuierlichen Laserstrahls auf die Resultate der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate nimmt. Daher wurden zunächst Strukturierungsexperimente unter Verwendung von Laserpulsen an Luft mit einem äquivalenten Laseraufbau, wie er auch von Balgar et al. verwendet wurde, durchgeführt (s. Abb. 3.8). Die Ergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden vorgestellt:

#### **Strukturierung mittels hochfokussierendem Objektiv**

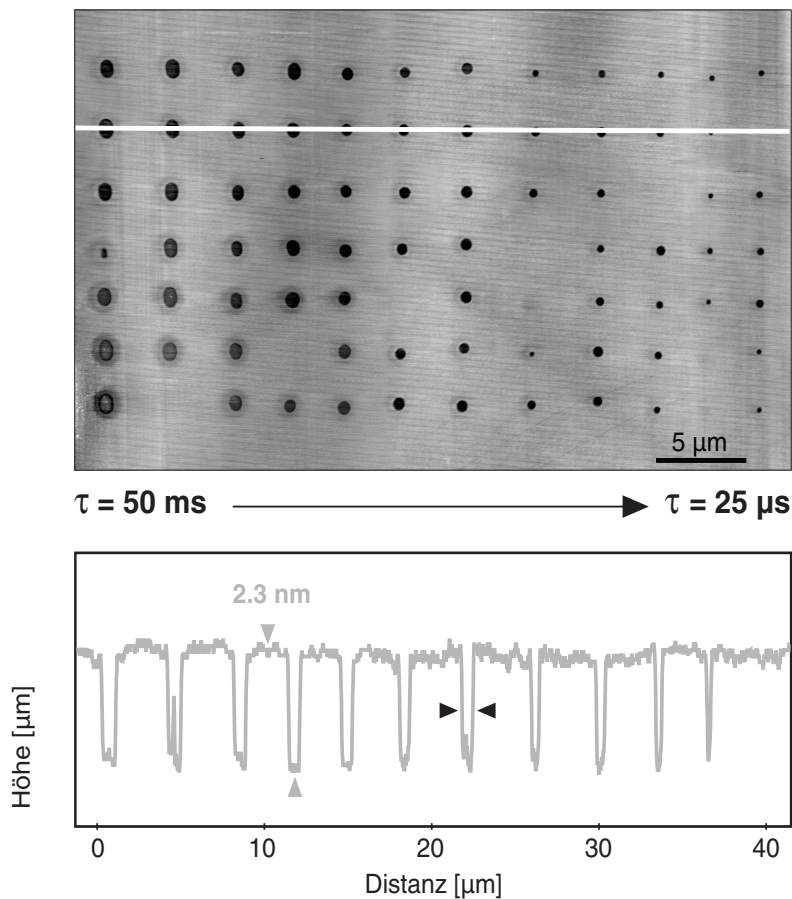


Abb. 4.36.: AFM-Aufnahme einer strukturierten ODS-beschichteten Siliciumprobe. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 25 \mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung eines Objektivs mit  $NA = 0.25$  ( $w_{2e} = 2.6 \mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von  $325 \text{ mW}$ . Ebenfalls abgebildet ist ein Höhenprofil der im AFM-Bild gekennzeichneten Position.

Die Abb. 4.36 zeigt exemplarisch die Topographieabbildung einer strukturierten ODS-beschichteten Siliciumprobe. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50$  ms bis  $t = 25$   $\mu$ s (von links nach rechts) bei einer Laserleistung von 319 mW unter Verwendung eines hochfokussierenden Transmissions-Mikroskopobjektivs, resultierend in einem Laserspotdurchmesser von  $w_{2e} = 2.6$   $\mu$ m.<sup>94</sup> Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer gegebenen Laserleistung mit kürzer werdenden Laserkontaktzeiten immer kleinere Strukturen erzeugt werden können. Analoge Resultate wurden bei der Strukturierung unter Verwendung von kontinuierlichem Laserlicht beobachtet (vgl. Kapitel 2.3.3) [BAL05], [HAR06].

In der Abb. 4.36 ist ebenfalls eine deutliche lokale Zersetzung der Monoschicht zu erkennen, welche durch die Belichtung mittels des Lasers hervorgerufen wurde. Dem zusätzlich abgebildeten Höhenprofil der im AFM-Bild gekennzeichneten Position, ist eine Kantenhöhe von etwa 2.3 nm zu entnehmen. Dies entspricht der Dicke der Monoschicht.<sup>95</sup> Die Zersetzung der Monoschicht findet dabei entlang eines sehr eng begrenzten Gebiets statt, während der umliegende Bereich praktisch unverändert bleibt. Die Breite des Übergangsbereiches liegt deutlich unterhalb von 100 nm. Es stellte sich heraus, dass dieser Übergangsbereich nahezu unabhängig von der Gesamtbreite der erzeugten Strukturen ist.

Die Abb. 4.37 zeigt die Abhängigkeit der Abmessung der erzeugten kreisförmigen Strukturen von der Laserkontaktzeit für unterschiedliche Laserleistungen. Hierfür wurden Laserkontaktzeiten zwischen 15  $\mu$ s und 50 ms sowie Laserleistungen im Bereich von 332 mW bis 364 mW verwendet. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Strukturgröße mit Verringerung der Laserkontaktzeit bei konstanter Laserleistung abnimmt. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Die durchgezogenen Kurven entsprechen den Rekonstruktionen der jeweiligen Datensätze, berechnet nach dem im Kapitel 4.1 beschriebenen Modell.

Analog zu den zuvor durchgeführten Strukturierungsexperimenten an H-terminierten Siliciumsubstraten ist auch hier zu erkennen, dass Strukturen erzeugt werden können, deren Dimension um ein Vielfaches kleiner ist als der verwendete Laserspot. So können mit einem Laserspot von etwa 2.6  $\mu$ m Strukturen im Bereich zwischen 280 nm und 1.1  $\mu$ m realisiert werden. Diese Beobachtung wurde ebenfalls von Balgar et al. gemacht

---

<sup>94</sup> Die hier angegebene Größe des Laserspots entspricht dem gemessenen Spotdurchmesser (vgl. Kapitel 3.6.3).

<sup>95</sup> Zur Bestimmung der Höhe der intakten Monoschicht wurden zu den AFM-Messungen ebenfalls ellipsometrische Untersuchungen (s. Kapitel 3.7.4) durchgeführt, die eine Dicke der intakten Monoschicht von 2.3 nm bestätigten. Darüber hinaus bleibt anzumerken, dass die genaue Höhenmessung der Kante durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden kann und somit auch relativ großen Schwankungen unterliegen kann (vgl. Kapitel 2.2.2). Die hypothetische Höhe einer ODS-Monoschicht läge bei einer all-trans Konfiguration des Molekülgerüsts (der Alkylkette) und einer senkrechten Ausrichtung dieser zur Substratoberfläche genau bei 2.6 nm.

(vgl. Kapitel 2.3.4). Dieses Verhalten der Strukturierung deutet wiederum darauf hin, dass der zugrunde liegende Mechanismus dem dieser Strukturierungsprozess folgt, eine stark nichtlineare Abhängigkeit von der Laserintensität besitzt.

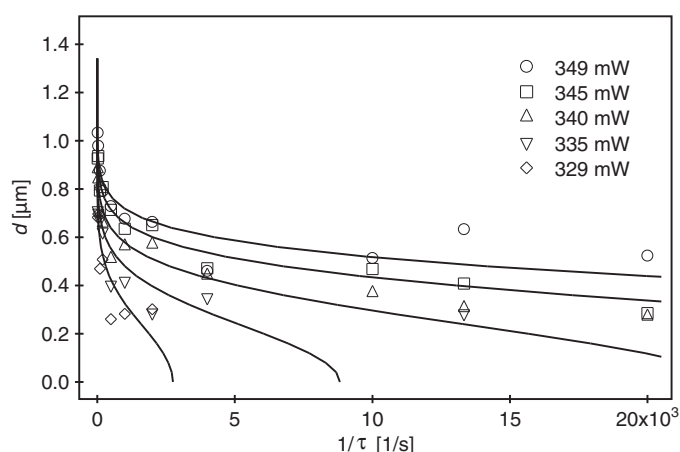


Abb. 4.37.: Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumproben unter Verwendung eines Objektivs mit  $NA = 0.25$  ( $w_{2e} = 2.6 \mu\text{m}$ ): Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für unterschiedliche Laserleistungen. Die Graphen entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate an Luft nach dem in Kaptel 4.1 beschriebenen photothermischen Modell analysiert. Trägt man dementsprechend die experimentellen Daten aus Abb. 4.37 nach der Analyse in Form eines Arrhenius-Diagramms auf, dann liegen alle Messwerte der unterschiedlichen Datensätze praktisch auf einer Geraden, wie es der Abb. 4.38 zu entnehmen ist.<sup>96</sup>

In Abb. 4.38 ist außerdem eine lineare Regression der analysierten Messdaten eingezeichnet. Aus dieser lässt sich wiederum eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption bzw. Zerstörung der ODS-Monoschicht auf bzw. von der Siliciumoberfläche von  $E_A = 464 \pm 55 \text{ kJ/mol}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 1.53 \cdot 10^{20 \pm 4.8} \text{ s}^{-1}$  ermitteln. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Werten aus den Arbeiten von Balgar et al. überein. Sie bestimmten auf Basis des in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Modells für die photothermische Zersetzung der ODS-Monoschicht auf

<sup>96</sup> Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen lag innerhalb des experimentellen Fehlers der Messungen.

## Ergebnisse und Diskussion

einer Siliciooberfläche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 426 \pm 48$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{18.0 \pm 1.7} \text{ s}^{-1}$  [HAR06].<sup>97</sup>

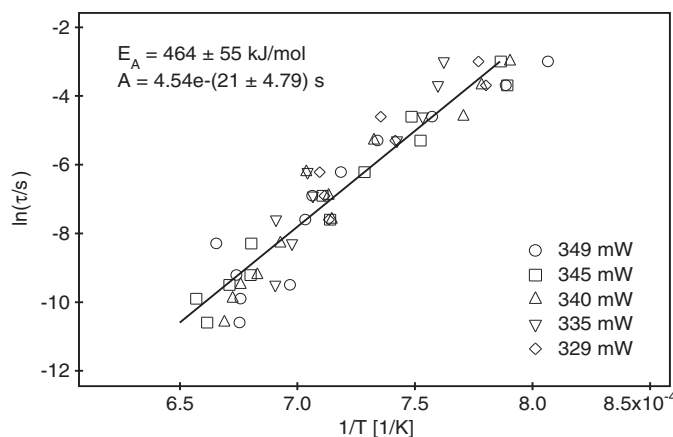


Abb. 4.38.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumproben unter Verwendung eines Objektivs mit  $NA = 0.25$ : Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.37.

Ein Vergleich dieser Werte mit Literaturwerten speziell für die thermische oder photothermische Desorption oder Zersetzung einer ODS-Monoschicht von bzw. auf Siliciumsubstraten erweist sich als sehr schwierig, da die zugrunde liegende Kinetik der thermischen Zersetzung und Oxidation der Alkylsiloxanmonoschichten auf Siliciooberflächen leider noch weitgehend ungeklärt ist. Eine detaillierte Diskussion bezüglich des zugrunde liegenden Mechanismus sowie der Einflüsse von atmosphärischen Gasen auf die Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate erfolgt im Anschluss an die Resultate der jeweiligen Strukturierungsexperimente in Kapitel 4.3.3.

Auf der Grundlage dieser Experimente konnte gezeigt werden, dass die Strukturierung von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten mit einem gepulsten Laserstrahl zu ähnlichen Ergebnissen führt wie sie auch mit einem kontinuierlichen Laserstrahl erzielt werden. Die die Kinetik beschreibenden Parameter die Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) und der Frequenzfaktor ( $\nu$ ) sind ebenfalls vergleichbar.

<sup>97</sup> Die hier aufgeführte Aktivierungsenergie wurde nach Gleichung (8) berechnet. Der Frequenzfaktor, unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung, wurde nach Gleichung (9) ermittelt.

### Strukturierungsexperimente mittels hochfokussierender Linse

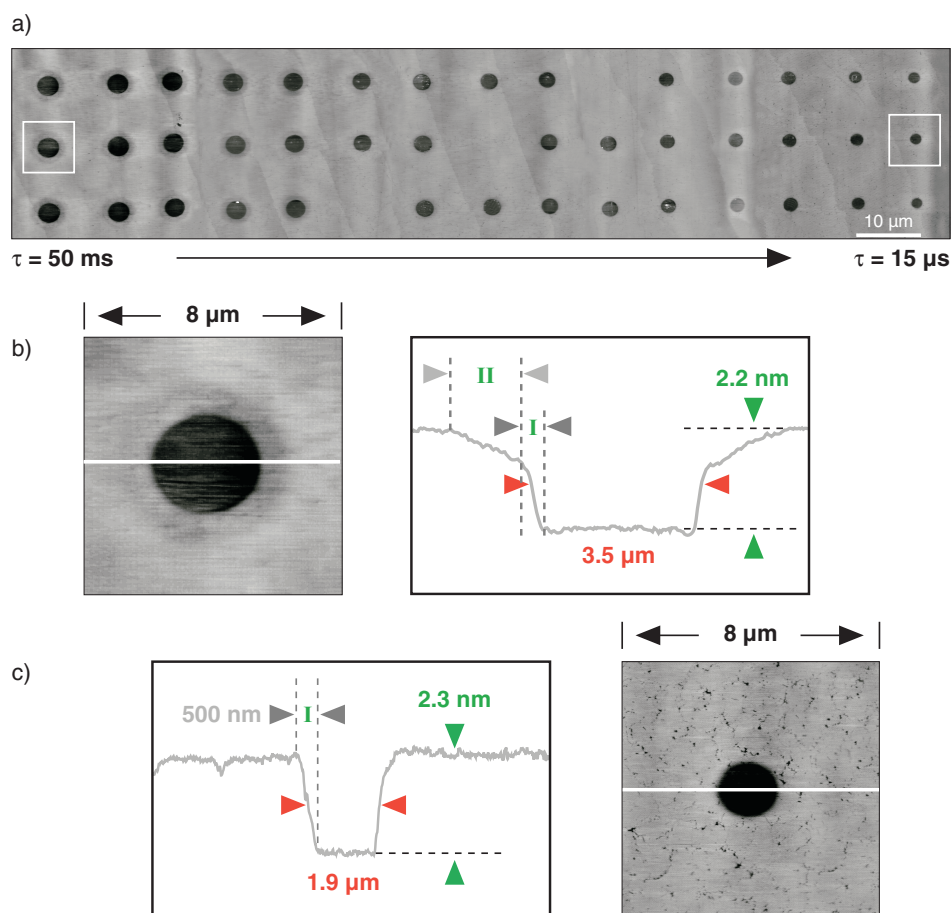


Abb. 4.39.: a) AFM-Aufnahme einer strukturierten, ODS-beschichteten Siliciumprobe. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 15 \text{ μs}$  (von links nach rechts) an Luft unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 7 \text{ μm}$ ) bei einer Laserleistung von 916 mW. Ebenfalls abgebildet sind zwei Detailaufnahmen der in den AFM-Bildern gekennzeichneten Positionen ( $t = 50 \text{ ms}$  und  $t = 15 \text{ μs}$ ) sowie deren korrespondierende Höhenprofile.

Die Verwendung eines hochfokussierenden Transmissions-Mikroskopobjektiv führt zur Ausbildung einer sehr schmalen und steilen radialen Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche, wobei die Temperaturen zur Mitte des Laserspots sehr stark ansteigen (vgl. Abb. 4.16). Diese kann dazu führen, dass Prozesse mit vergleichsweise geringer Aktivierungsenergie, beispielsweise der thermischen Oxidation der Kohlenwasserstoffketten im Randbereich der erzeugten Strukturen, durch höher aktivierte Prozesse wie der reinen Desorption der organischen Monoschicht überlagert werden. Um

## Ergebnisse und Diskussion

besser zwischen unterschiedlichen Prozessen während der Strukturierung differenzieren zu können wurde im Folgenden für die Strukturierung der Siliciumsubstrate nicht das hochfokussierende Transmissions-Mikroskopobjektiv, sondern eine hochfokussierende Linse zur Bündelung des Laserstrahls verwendet. Diese erzeugt einen größeren Laserspot was in einer breiteren und flacheren Temperaturverteilung auf der Substratoberfläche resultiert (siehe dazu Abb. 4.16).<sup>98</sup>

Die Ergebnisse der strukturierten ODS-beschichteten Siliciumsubstrate an Luft sind in Abb. 4.39 exemplarisch dargestellt. Die Strukturierung erfolgte bei einer Laserleistung von 916 mW und Laserkontaktzeiten von  $t = 50$  ms bis  $t = 15$   $\mu$ s (von links nach rechts) unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse, resultierend in einem Laserspot von  $w_{2e} = 7 \pm 0.1$   $\mu$ m.<sup>99</sup> Auch hier ist wiederum deutlich zu erkennen, dass bei einer gegebenen Laserleistung mit kürzer werdenden Laserkontaktzeiten immer kleinere Strukturen erzeugt werden können (vgl. Kapitel 2.3.3). Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Durch die Variation dieser beiden Parameter können so Strukturen im Bereich zwischen 900 nm und 6.5  $\mu$ m präpariert werden.

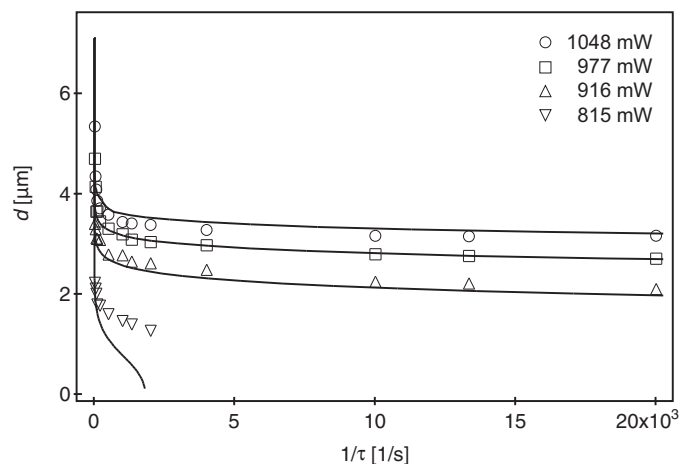


Abb. 4.40.: Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumproben unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 7$   $\mu$ m): Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für unterschiedliche Laserleistungen. Die Graphen entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

<sup>98</sup> Die Strukturierung wurde mit demselben experimentellen Aufbau durchgeführt, wie die zuvor beschriebenen Experimente, lediglich das Transmissions-Mikroskopobjektiv wurde gegen die hochfokussierende Linse ausgetauscht (vgl. Abb. 3.8).

<sup>99</sup> Der hier angegebene Wert entspricht dem gemessenen Laserspotdurchmesser (vgl. Kapitel 3.6.3).



Ebenfalls in Abb. 4.39 dargestellt sind zwei Detailvergrößerungen der im AFM-Bild gekennzeichneten Position sowie deren korrespondierende Höhenprofile. Auch hier wird eine lokal sehr eng begrenzte Zersetzung der Monoschicht beobachtet. Die erzeugten Strukturen grenzen sich stark von der umgebenden intakten Monoschicht ab. Die Breite des Übergangsbereiches (I; Abb. 4.39 b und Abb. 4.39 c) liegt im Falle der Verwendung der hoch-fokussierenden Linse unterhalb von 500 nm. Es stellte sich auch hier heraus, dass dieser Übergangsbereich nahezu konstant und unabhängig von der Gesamtbreite der erzeugten Strukturen ist.

Die experimentellen Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumoberflächen unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse an Luft sind in Abb. 4.40 dargestellt.

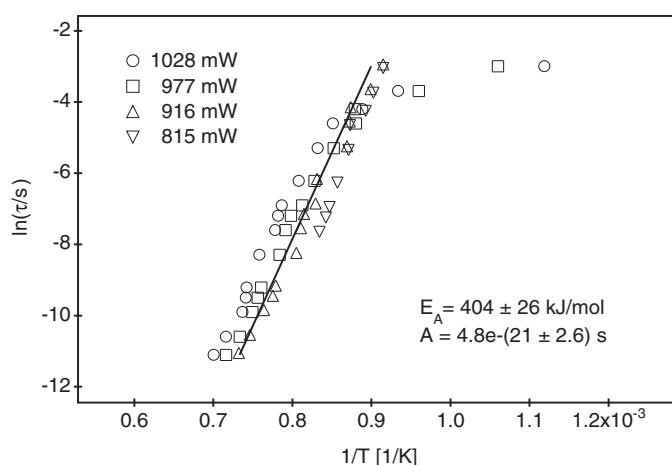


Abb. 4.41.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumproben unter Verwendung der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.40.

Eine Analyse der Messdaten nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen photothermischen Modell sowie die Auftragung der Daten in Form eines Arrhenius-Diagramms zeigen, dass sämtliche Messwerte der unterschiedlichen Datensätze aus Abb. 4.40 analog den zuvor beschriebenen Strukturierungsexperimenten wiederum in einem sehr engen Bereich beieinander liegen. Auch hierbei fallen praktisch alle Messwerte auf eine Gerade,<sup>100</sup> wobei vereinzelte Messdaten für lange Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 25 \text{ ms}$  leicht von dieser abweichen.<sup>101</sup> Aus der linearen Regression, welche ebenfalls

100 Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen liegt innerhalb des experimentellen Fehlers der jeweiligen Messungen.

101 Die eingezeichnete Gerade entspricht der linearen Regression für die Messwerte von  $t = 50 \text{ ms}$  bis  $t = 15 \text{ } \mu\text{s}$ .

ingezeichnet ist, ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Oxidation bzw. Desorption der ODS-Monoschicht auf bzw. von der Siliciumoberfläche von  $E_A = 405 \pm 26 \text{ kJ/mol}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 1.45 \cdot 10^{20 \pm 2.6} \text{ s}^{-1}$ .<sup>102</sup>

Auch diese Werte stimmen wiederum sehr gut mit den Werten aus den Arbeiten von Balgar et al. überein.

Auf Grundlage der hier durchgeführten Experimente kann belegt werden, dass weder das verwendete Verfahren (kontinuierlicher Laserstrahl/Laserpulse) noch die verwendete fokussierende Optik (Transmissions-Mikroskopobjektiv/hochfokussierende Einzellinse) respektive der Laserspotdurchmesser einen Einfluss auf die Ergebnisse der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate haben.

### 4.3.2. Strukturierung unter UHV-Bedingungen

Im weiteren Verlauf wurde zur Untersuchung der Einflüsse von atmosphärischen Gasen, vergleichende Untersuchungen im UHV durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden diese Ergebnisse mit den Ergebnissen verglichen, die aus den Experimenten an Luft gewonnen wurden.

#### **Strukturierungsexperimente mittels Einzellinse**

Die Ergebnisse der Strukturierungsexperimente der ODS-beschichteten Siliciumproben unter Ultrahochvakuum-Bedingungen mittels einer hochfokussierenden Linse sind in Abb. 4.42 exemplarisch dargestellt. Die AFM-Aufnahme zeigt eine partiell mit einer ODS-Monoschicht belegte Probe. Die Strukturierung erfolgte bei einer Laserleistung von 1101 mW und Laserkontaktzeiten von  $t = 2 \text{ ms}$  bis  $t = 15 \text{ }\mu\text{s}$  (von links nach rechts) unter Verwendung einer fokussierenden Optik resultierend in einem Laserspotdurchmesser von  $w_{2e} = 12 \pm 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ .<sup>103</sup> Ebenfalls abgebildet sind zwei AFM-Detailaufnahmen der in Abb. 4.42 a) gekennzeichneten Positionen für Laserkontaktzeiten von  $t = 2 \text{ ms}$  und  $t = 15 \text{ }\mu\text{s}$  sowie die korrespondierenden Höhenprofile an den markierten Positionen.

Die Strukturierung der mit ODS-SAMs bedeckten Siliciumsubstrate unter UHV-Bedingungen zeigt analoge Ergebnisse zu denen, wie sie auch schon an Luft beobachtet wurden. Wiederum ist deutlich zu erkennen, dass nur ein lokal sehr eng begrenzter Bereich der Monoschicht zersetzt oder desorbiert wird. Auch hier konnte wieder eine sehr starke Abgrenzung der erzeugten Strukturen von der umgebenden Monoschicht

---

<sup>102</sup> Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (24) berechnet.

<sup>103</sup> Der hier angegebene Wert entspricht dem gemessenen Durchmesser des Laserspots (vgl. Kapitel 3.6.3).

beobachtet werden. Die Breite der Strukturkante bzw. des Übergangsbereiches liegt bei 500 nm und entspricht dem Wert, wie er auch schon bei der Strukturierung an Luft beobachtet wurde. Auch hier stellte sich heraus, dass dieser Übergangsbereich nahezu konstant und unabhängig von der Gesamtbreite der erzeugten Strukturen ist.

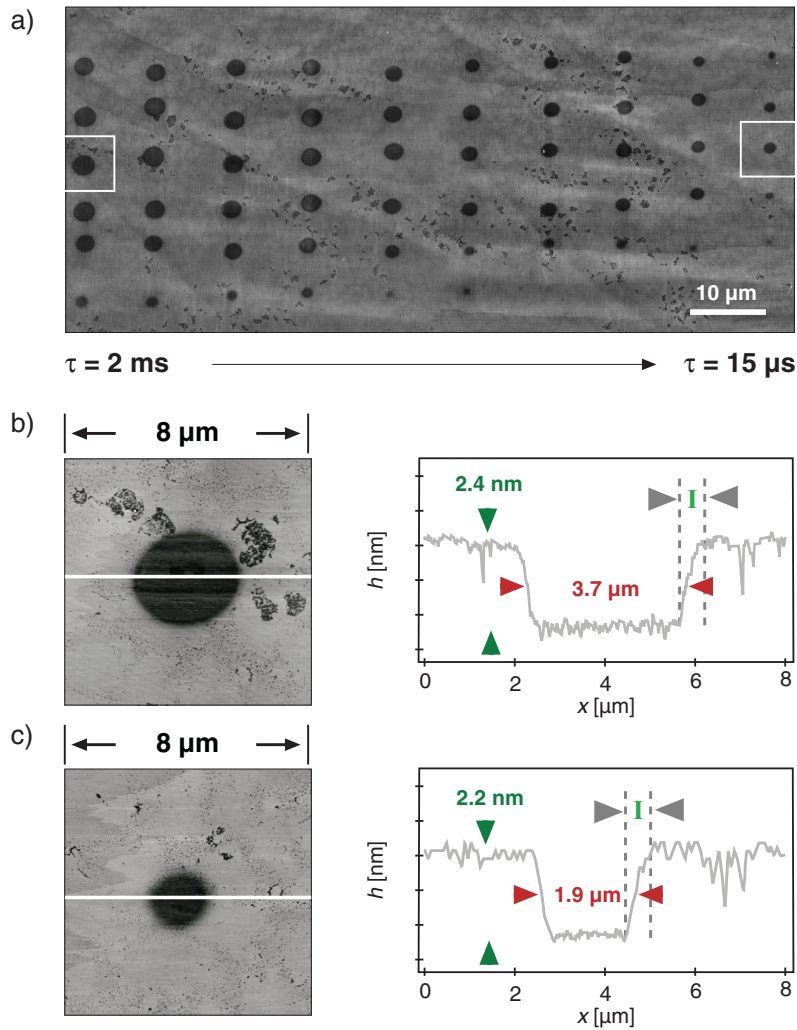


Abb. 4.42.: a) AFM-Aufnahme einer strukturierten, ODS-beschichteten Siliciumprobe. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 2$  ms bis  $t = 15$  μs (von links nach rechts) unter UHV-Bedingungen bei Verwendung einer hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12$  μm) bei einer Laserleistung von 1101 mW. b) Detailaufnahmen der in a) gekennzeichneten Position ( $\tau = 2$  ms) sowie das korrespondierende Höhenprofil. c) Detailaufnahmen der in a) gekennzeichneten Position ( $\tau = 15$  μs) sowie das korrespondierende Höhenprofil.

## Ergebnisse und Diskussion

Analog zu den zuvor beschriebenen Experimenten wurde auch die Strukturierung ODS-belegter Siliciumsubstrate unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bei verschiedenen Laserleistungen und Laserkontaktzeiten durchgeführt, diese Ergebnisse sind in Abb. 4.43 graphisch dargestellt sind. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von 1129 mW bis 1037 mW sowie Laserkontaktzeiten von  $t = 50$  ms bis  $t = 15$   $\mu$ s (von links nach rechts) verwendet.

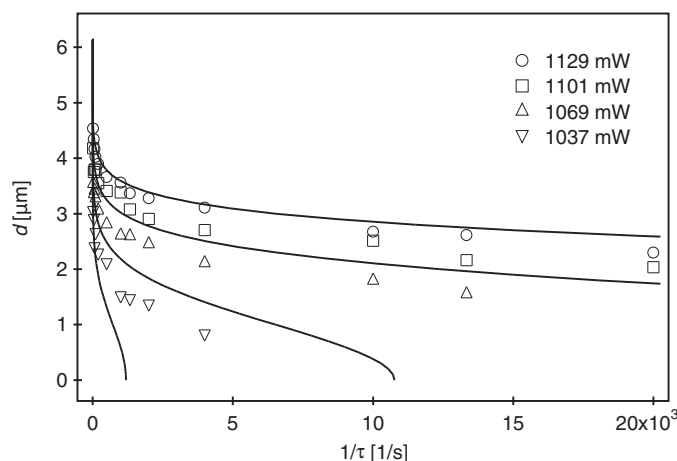


Abb. 4.43.: Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumproben unter UHV-Bedingungen bei Verwendung einer hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12$   $\mu$ m): Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Laserleistungen. Die Graphen entsprechen der Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Trägt man nun die experimentellen Daten aus Abb. 4.43 nach Analyse der auf Basis der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode in Form eines Arrhenius-Diagramms auf, fallen wiederum alle Messwerte der unterschiedlichen Datensätze auf eine Gerade, wie es der Abb. 4.44 zu entnehmen ist.<sup>104</sup>

Aus der ebenfalls eingezeichneten linearen Regression ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die photothermische Desorption bzw. Zersetzung der ODS-Monoschicht auf bzw. von einer Siliciumoberfläche im Ultrahochvakuum von  $E_A = 483 \pm 35$  kJ/mol sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 1.61 \cdot 10^{23 \pm 4.8} \text{ s}^{-1}$ .<sup>105</sup>

<sup>104</sup> Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen lag innerhalb des experimentellen Fehlers der Messungen.

<sup>105</sup> Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (9) berechnet.

Hinsichtlich der Aktivierungsenergie stimmen diese Werte gut mit den Werten aus den Arbeiten von Balgar et al. überein. Aus ihnen wurde auf Basis des in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Modells für die photothermische Zersetzung der ODS-Monoschicht auf einer Siliciumoberfläche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 426 \pm 48$  kJ/mol bestimmt [HAR06].<sup>106</sup>

Darüber hinaus ist der Wert für die Aktivierungsenergie im Ultrahochvakuum vergleichbar mit denen, die aus den Daten, die bei der Strukturierung an Luft mittels Einzellinse gewonnen wurden ( $E_A = 405 \pm 26$  kJ/mol).

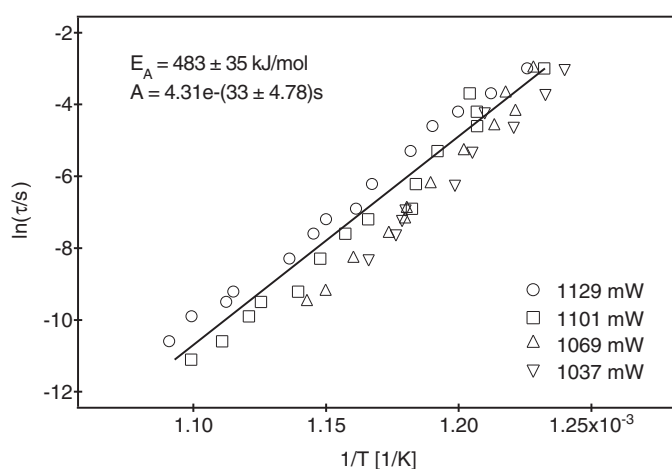


Abb. 4.44.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumproben unter UHV-Bedingungen bei Verwendung der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten aus Abb. 4.43

<sup>106</sup> Die hier aufgeführte Aktivierungsenergie wurde nach Gleichung (8) berechnet.

### Vergleichende Experimente zur Strukturierung an Luft

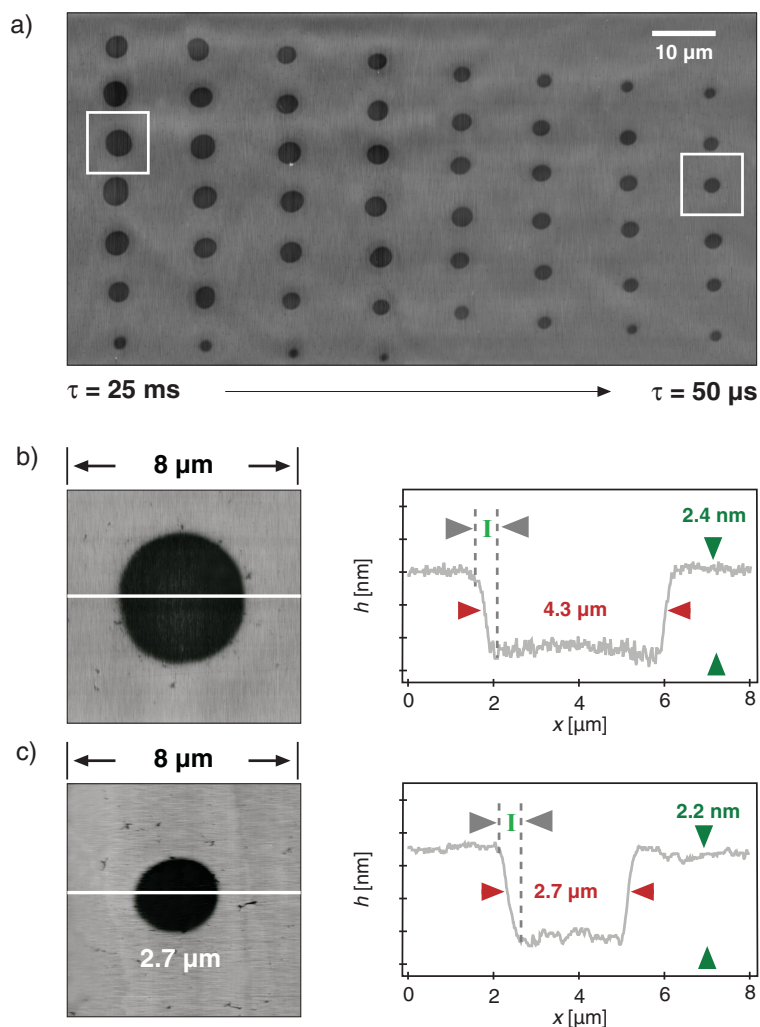


Abb. 4.45.: a) AFM-Aufnahme einer ODS-beschichteten Siliciumprobe nach Strukturierung an Luft. Diese erfolgte bei Laserkontaktzeiten von  $t = 25$  ms bis  $t = 50$  μs (von links nach rechts) unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12$  μm) bei einer Laserleistung von 1122 mW. b) Detailaufnahmen der in a) gekennzeichneten Position ( $\tau = 25$  ms) sowie das korrespondierende Höhenprofil. c) Detailaufnahmen der in a) gekennzeichneten Position ( $\tau = 750$  μs) sowie das korrespondierende Höhenprofil.

Zur Evaluation der Einflüsse von atmosphärischen Gasen auf den zugrunde liegenden Mechanismus der Strukturierung von ODS-SAMs belegten Siliciumsubstraten wurden

nach den Experimenten im Ultrahochvakuum vergleichende Strukturierungsexperimente an Luft in der selben Apparatur durchgeführt.<sup>107</sup>

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Abb. 4.45 exemplarisch dargestellt. Die AFM-Aufnahme zeigt eine mit einer ODS-Monoschicht belegte Probe nach der Strukturierung bei einer Laserleistung von 1122 mW und Laserkontaktzeiten von  $t = 50 \mu\text{s}$  bis  $t = 25 \text{ ms}$  unter Verwendung einer fokussierenden Optik resultierend in einem Laserspotdurchmesser von  $w_{2e} = 12 \pm 0.5 \mu\text{m}$ .<sup>108</sup> Darüber hinaus sind zwei AFM-Detailaufnahmen der in Abb. 4.42 a) gekennzeichneten Positionen für  $t = 2 \text{ ms}$  und  $t = 15 \mu\text{s}$  sowie die korrespondierenden Höhenprofile an den markierten Positionen abgebildet.

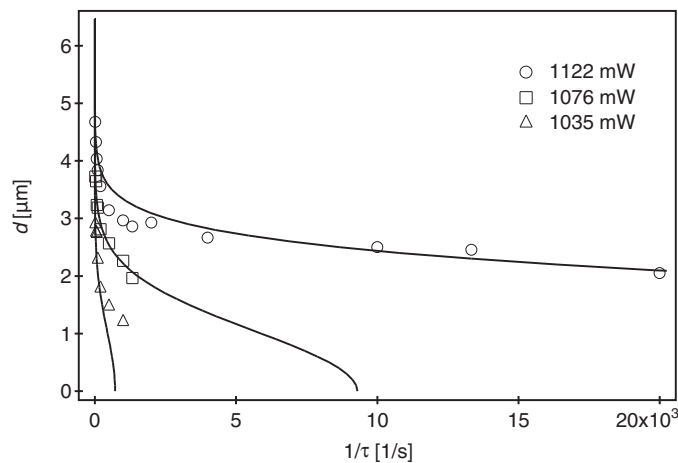


Abb. 4.46.: Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumproben in der UHV-Kammer an Luft bei Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$ ): Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für unterschiedliche Laserleistungen. Die Graphen entsprechen einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Die vergleichenden Strukturierungen an Luft führen zu Ergebnissen, die denen im Ultrahochvakuum gleichen. Auch hier konnte wieder eine sehr starke Abgrenzung der erzeugten Strukturen von der umgebenden intakten Monoschicht beobachten werden. Die Breite des Übergangsbereiches liegt wiederum bei 500 nm.

<sup>107</sup> Hierfür wurde die zuvor verwendete UHV-Apparatur belüftet, und die Strukturierung der Proben analog zu dem im UHV präparierten Proben durchgeführt.

<sup>108</sup> Der hier angegebene Wert entspricht dem gemessenen Durchmesser des Laserspots (vgl. Kapitel 3.6.3).

## Ergebnisse und Diskussion

Die Abb. 4.46 zeigt die Abhängigkeit des Durchmessers der erzeugten Strukturen von der Laserkontaktzeit bei unterschiedlichen Laserleistungen. Hierfür wurden Laserleistungen im Bereich von 1122 mW bis 1035 mW sowie Laserkontaktzeiten von  $t = 15 \mu\text{s}$  bis  $t = 50 \text{ ms}$  verwendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Strukturgröße mit Verringerung der Laserkontaktzeit bei konstanter Laserleistung abnimmt. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Durch die Variation dieser beiden Parameter können so Strukturen im Bereich zwischen  $1.2 \mu\text{m}$  und  $4.7 \mu\text{m}$  präpariert werden. Die Größe der erzeugten Strukturen liegt auch hier deutlich unterhalb des Laserspotdurchmessers von  $12 \mu\text{m}$ .

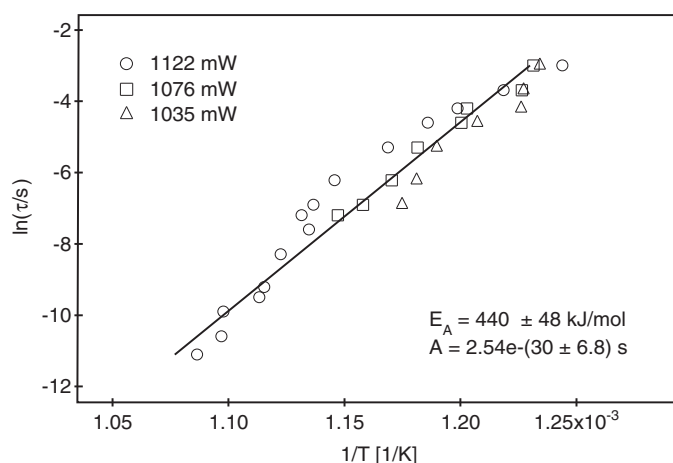


Abb. 4.47.: Arrhenius-Auftragung für die Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumproben in der UHV-Kammer an Luft bei Verwendung der hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die experimentellen Daten aus Abb. 4.46

Nach Analyse der Datensätze auf Basis des photothermischen Modells aus Kapitel 4.1 lassen sich die Ergebnisse in Form einer Arrhenius-Auftragung darstellen (Abb. 4.47). In dieser ist zu erkennen, dass sämtliche Messwerte der unterschiedlichen Datensätze aus Abb. 4.46, analog den zuvor beschriebenen Strukturierungsexperimenten an ODS-beschichteten Siliciumsubstraten (vgl. Abb. 4.38, Abb. 4.41 und Abb. 4.44), wiederum in einem sehr engen Bereich beieinander liegen. So fallen auch hier praktisch alle Messwerte auf eine Gerade.<sup>109</sup> Aus der eingezeichneten linearen Regressionen ergibt sich hierbei eine Aktivierungsenergie für die photothermische Zersetzung/Desorption der

<sup>109</sup> Die hier beobachteten geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Datensätzen liegt innerhalb des experimentellen Fehlers der jeweiligen Messungen.



ODS-Monoschicht auf bzw. von einer Siliciumoberfläche von  $E_A = 440 \pm 48$  kJ/mol sowie ein Frequenzfaktor von  $\nu = 2.72 \cdot 10^{29 \pm 6.8} \text{ s}^{-1}$ .<sup>110</sup>

Die hier bestimmten kinetischen Parameter entsprechen im Rahmen der experimentellen Fehler den Werten wie sie auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bestimmt wurden (vgl. Tab. 4.2). Zudem stimmen diese Werte hinsichtlich der Aktivierungsenergie gut mit den Werten aus den Arbeiten von Balgar et al. überein (vgl. Tab. 4.2).

In Tab. 4.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor für die Strukturierung von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten unter atmosphärischen- und Ultrahochvakuum- Bedingungen aufgeführt.

Tab. 4.2.: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter der unterschiedlichen Strukturierungsexperimente von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten.

Aufbau	Optik	$1/e_2$ Spot- durchmesser	$E_A$ [kJ/mol]	$\nu$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
II (atmos.)	Objektiv	$2.6 \mu\text{m}$	$465 \pm 55$	$1.53 \cdot 10^{20 \pm 4.8}$
II (atmos.)	Linse	$7.0 \mu\text{m}$	$405 \pm 26$	$1.45 \cdot 10^{20 \pm 2.6}$
I (UHV)	Linse	$12.0 \mu\text{m}$	$483 \pm 35$	$1.61 \cdot 10^{23 \pm 4.8}$
I (atmos.)	Linse	$12.0 \mu\text{m}$	$440 \pm 48$	$2.72 \cdot 10^{29 \pm 6.8}$
II (atmos.) Balgar et al. <sup>111</sup>	Objektiv	$2.5 \mu\text{m}$	$426 \pm 48$	$10^{18 \pm 1.7}$

Zur besseren Veranschaulichung respektive der Vergleichbarkeit sämtlicher ermittelter kinetischen Parameter der Aktivierungsenergie, sind diese inklusive ihrer individuellen Fehler, in Abb. 4.48 graphisch dargestellt.

110 Der hier aufgeführte Frequenzfaktor wurde unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung nach Gleichung (24) berechnet.

111 Die hier aufgeführten Ergebnisse für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor entsprechen den von Balgar et al. bestimmten Werten für die photothermische strukturierung von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten, ermittelt auf Basis des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Modells. [HAR06]

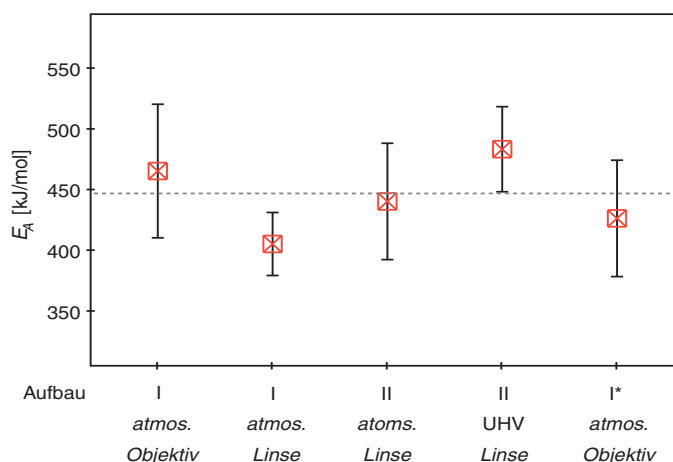


Abb. 4.48.: Graphischer Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Parameter der unterschiedlichen Strukturierungsexperimente von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten. Die gestrichelte Linie entspricht dem arithmetischen Mittel sämtlicher abgebildeter Aktivierungsenergien. (Aufbau 1 entspricht dem Aufbau aus Abb. 3.8, Aufbau 2 den aus Abb. 3.2 bzw. Abb. 3.3)

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Ergebnisse aus den Strukturierungsexperimenten von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten unabhängig vom Verfahren (kontinuierlicher Laserstrahl/gepulster Laserstrahl) und von der fokussierenden Optik (Transmissions-Mikroskopobjektiv/hochfokussierende Linse) sowohl an Luft als auch unter UHV-Bedingungen, ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und zu vergleichbaren Ergebnissen hinsichtlich der Größenabhängigkeit und Morphologie führen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Strukturierung der ODS-Monoschichten unabhängig von den Bedingungen einer Kinetik folgt, die durch die gleiche Aktivierungsenergie charakterisiert ist.

Der Mechanismus und der Einfluss anwesender Gase als eventuelle Reaktionspartner werden im folgenden Kapitel diskutiert.

\* Die hier aufgeführten Ergebnisse für die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor entsprechen den von Balgar et al. bestimmten Werten für die photothermische Desorption des molekularen Wasserstoffs von einer H-terminierten Siliciumoberfläche, ermittelt auf Basis des in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Modells. [HAR06]

### 4.3.3. *Zum Mechanismus*

Die Ergebnisse sämtlicher von Balgar et al. durchgeführten Strukturierungsexperimente an mit Alkylsiloxanmonoschichten bedeckten Siliciumsubstraten lassen auf einen photo-thermischen Mechanismus schließen, wobei die Absorption des Laserlichts im Substrat zu einer lokalen Temperaturerhöhung an der Oberfläche führt und so eine thermische Zersetzung der Monoschicht initiiert. Ihre Experimente zeigen, dass in der Tat Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silicium ( $T_M = 1684\text{ K}$ ; [HUL99]) erreicht werden, wodurch während der Strukturierung die Siliciumoberfläche lokal zu schmelzen beginnt [BAL05], [HAR06]. Unter diesen Bedingungen ist sicher von einem Abbau der aliphatischen Kohlenwasserstoffketten der organischen Monoschicht auszugehen [KLU97], [KLU98].

Die von Balgar et al. durchgeführten Strukturierungsexperimente sind ausnahmslos an Luft durchgeführt worden. Da während des Strukturierungsprozesses reaktive Verbindungen anwesend sind, stellt sich die Frage, ob eine Oxidation der organischen Monoschicht geschwindigkeitslimitierend ist oder erst nachgelagert erfolgt.

Für die Bildung der oxidischen Strukturen und der Zersetzung der organischen Monoschicht sind zwei Reaktionsszenarien denkbar. Zum einen wäre die Bildung der Strukturen über eine Pyrolyse der Monoschicht denkbar, bei der die durch die Pyrolyse entstandenen Fragmente der organischen Monoschicht nachgelagert oxidiert werden. Zum anderen wäre es beispielsweise auch möglich, dass eine thermische Zersetzung der Monoschicht über eine sukzessive Oxidation der Alkylketten durch Sauerstoff abläuft [KLU97], [KLU98]. Beide Reaktionsszenarien liefern strukturierte Monoschichten, unterscheiden sich jedoch maßgeblich in der Rolle des Sauerstoffs beim Prozess der Strukturierung. So ist der Sauerstoff bei einer Pyrolyse nicht limitierend, wohingegen er bei einer sukzessiven Oxidation der Monoschicht maßgeblich am reaktions-limitierenden Schritt der Strukturierung beteiligt wäre.

Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob reaktive Verbindungen wie Sauerstoff oder Wasser generell einen Einfluss auf die Resultate der Strukturierungsexperimente an ODS-beschichteten Siliciumsubstraten haben.

Genau diese Frage soll mit der hier vorliegende Arbeit geklärt werden. Mit Hilfe von vergleichenden Strukturierungsexperimenten im Ultrahochvakuum sowie an Luft wurde untersucht, welchen Einfluss Sauerstoff und Wasser auf den Strukturierungsprozess

## Ergebnisse und Diskussion

---

nehmen, und welchem Mechanismus die Strukturierung von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten nach der *laser direkt writing technique* folgt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erstmals, dass die Strukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten bedeckten Siliciumsubstrate unter Ausschluss von Sauerstoff oder Wasser im Ultrahochvakuum grundsätzlich möglich ist und analoge Ergebnisse liefert, wie sie auch an Luft beobachtet werden. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Strukturierung eher dem ersten Reaktionsszenario folgt, wobei durch die Belichtung mittels eines Lasers zunächst die ODS Monoschicht thermisch pyrolysiert wird und anschließend die entstandenen Fragmente in einem nachgelagerten Reaktionsschritt gegebenenfalls oxidiert werden.

Sämtliche Strukturierungsexperimente der ODS-belegten Siliciumsubstrate, sowohl die an Luft als auch die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführten zeigen alle gleiche Abhängigkeiten. Die Größe der erzeugten Struktur nimmt bei konstanter Laserleistung mit Verringerung der Laserkontaktzeit ab. Eine Reduzierung der Laserleistung resultiert ebenfalls in einer verminderten Strukturgröße. Dabei können durch die Variation dieser beiden Parameter Strukturen erzeugt werden, die um ein Vielfaches kleiner sind als der jeweils verwendete Laserspotdurchmesser. Dieses lässt darauf schließen, dass alle hier beschriebenen Strukturierungsprozesse dem gleichen Mechanismus folgen.

Ein direkter Vergleich zwischen der Strukturierung unter atmosphärischen und UHV-Bedingungen ist in Abb. 4.49 dargestellt. Sie zeigt exemplarisch die Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für vergleichende Strukturierungsexperimente bei einer Laserleistung von  $1125 \pm 3$  mW. Die Ergebnisse der Strukturierungsexperimente sind im Bereich des experimentellen Fehlers der Messung identisch. Dieses deutet daraufhin, dass alle hier beobachteten Strukturierungen ODS-beschichteter Siliciumsubstrate sowohl an Luft als auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gleich ablaufen. Eine Pyrolyse fragmentiert die Monoschicht, gefolgt von einer Oxidation der organischen Fragmente.

Ein Vergleich der ermittelten kinetischen Parameter mit literaturbekannten Daten zur Verbrennung und Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase [HUC85], [SAF96] soll helfen, Einblick in die Kinetik der Zersetzung und Oxidation von Alkylsiloxanmonoschichten zu erlangen, die bisher nicht beschrieben sind.

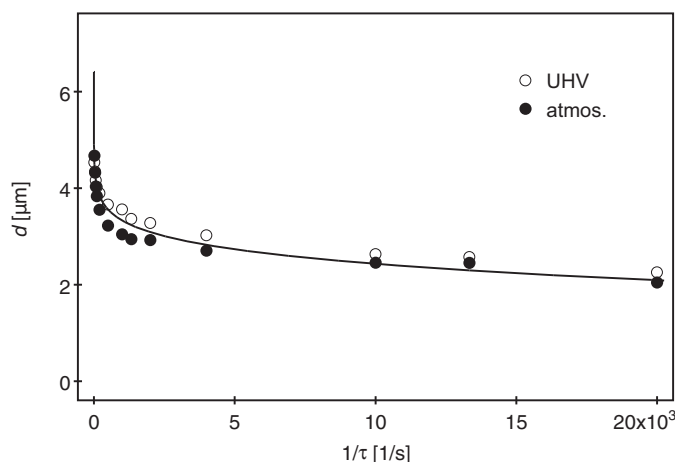


Abb. 4.49.: Abhängigkeit der Strukturbreite  $d$  von der Laserkontaktzeit  $\tau$  für die vergleichenden Strukturierungen ODS-beschichteter Siliciumproben unter UHV und an Luft unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu m$ ) bei einer Laserleistung von  $P = 1125 \pm 3 mW$  (vgl. Abb. 4.43 und Abb. 4.46). Der Graph entspricht einer Rekonstruktion der experimentell ermittelten Daten (s. Kapitel 4.1).

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen basiert auf einer radikalischen Kettenreaktion, die unter anderem stark von der Temperatur abhängt [HUC85]. Hierbei wird maßgeblich zwischen einer langsamen Verbrennung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen im Bereich zwischen 500 K und 800 K und einer explosionsartig einsetzenden Verbrennung bei Temperaturen oberhalb von 1000 K unterschieden. In den durchgeführten Strukturierungsexperimenten erfolgte die lokale Zersetzung der Monoschicht vornehmlich bei Temperaturen oberhalb von 1000 K (vgl. Abb. 4.4). Unter diesen Bedingungen sollte die Strukturierung der ODS-beschichteten Siliciumoberfläche bzw. die Zersetzung oder Oxidation der organischen Monoschicht über eine thermische Zersetzung der Kohlenwasserstoffketten einsetzen.

Die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffketten in der Gasphase wird meist über die Spaltung einzelner kovalenter Bindungen initiiert [HUC85]. Entsprechende Aktivierungsenergien liegen im Bereich der Bindungsenergien zwischen 350 kJ/mol und 410 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffketten, ist jedoch vergleichsweise niedrig, da alle Fortpflanzungs- und Verzweigungsreaktionen nur geringe Aktivierungsenergien aufweisen [SAF96]. So liegen die Werte der Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung langkettiger Alkane zwischen 234 kJ/mol und 283 kJ/mol. Die korrespondierenden Frequenzfaktoren liegen dabei im Bereich von  $10^{13.3} s^{-1}$  bis  $10^{17.1} s^{-1}$  [SAF96].

Betrachtet man die Resultate der Aktivierungsenergie von  $E_A = 448 \pm 41$  kJ/mol,<sup>112</sup> die aus der Analyse der Strukturierungsexperimente ermittelt wurden, und vergleicht diese mit den Werten die aus der thermischen Zersetzung von langkettigen Alkanen in der Gasphase bekannt sind, so erscheinen diese hier bestimmten Werte vergleichsweise hoch. Diese Abweichung könnte auf die zum Teil begrenzte Genauigkeit der Temperaturrechnungen zurückzuführen sein. Eine weitere Erklärung sind die abweichenden experimentellen Bedingungen: Die Pyrolyse von Alkanen in der Gasphase und die photothermische Zersetzung einer organischen Monoschicht auf bzw. von einer Oberfläche, unterschieden sich in ihren Bedingungen dramatisch, so dass unterschiedliche Aktivierungsenergien erwartet werden müssen. Die höhere Aktivierungsenergie könnte darauf zurückzuführen sein, dass die in der Gasphase üblicherweise einsetzenden Fortpflanzungs- und Verzweigungsreaktionen in den hier beschriebenen Strukturierungsexperimenten nur eine stark untergeordnete Rolle spielen. Es ist durchaus möglich, dass die thermische Zersetzung der Monoschicht in einer quasi unimolekularen Reaktion erfolgt [BAL06], [HAR06]. In diesem Fall wäre für die Aktivierungsenergie entscheidend, bei welcher chemischen Bindung im Molekülgerüst der Bindungsbruch einsetzt.

Die Arbeiten von Kluth et al. zur thermischen Zersetzung von Alkylsiloxanmonoschichten weisen in der Tat darauf hin, dass der Abbau der Kohlenwasserstoffketten über einen schrittweisen Bruch der kovalenten CC-Bindungen erfolgt [KLU97], [KLU98], [HAR06]. Korrespondierende Aktivierungsenergien sollten im Bereich der Bindungsenergie der CC-Bindung von 350 kJ/mol liegen [HUH03], [WAL81]. Diese entspricht der geringsten Bindungsenergie sämtlicher in der Alkylsiloxanmonoschicht vorkommenden kovalenten Bindungen (vgl. Tab. 4.3). Bei sehr hohen Temperaturen oberhalb von 1000 K können jedoch auch Reaktionskanäle zugänglich werden, die über sehr viel höhere Energiebarrieren führen [ERT72], [HAL87], [DÜR02], [HAR06]. So wäre beispielsweise ein Bruch der SiC-Bindung zwischen der Kopfgruppe und dem Molekülgerüst (der Alkylkette) möglich. Die korrespondierenden Aktivierungsenergien entsprächen einer Bindungsenergie von 370 kJ/mol [WAL81]. In der Gasphase kann die thermische Zersetzung von langkettigen Alkanen darüber hinaus durch die Dissoziation von CH-Bindungen initiiert werden [SAF96]. Entsprechende Bindungsenergien bzw. Aktivierungsenergien liegen bei 410 kJ/mol [HUH03], [WAL81]. Letztendlich besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass der Abbau der Monoschicht über den Bruch der Siloxanbindung zwischen der Kopfgruppe und dem Substrat erfolgt. Demzufolge sollten

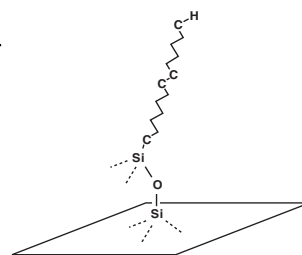
---

<sup>112</sup> Der hier angegebene Wert der Aktivierungsenergie entspricht dem arithmetischen Mittel sämtlicher Aktivierungsenergien, die auf Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Strukturierungsexperimente an ODS-SAM belegten Substraten ermittelt wurden, sowohl an Luft als auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (vgl. Tab 4.2).

hierbei Aktivierungsenergien im Bereich der Bindungsenergie der Si-O-Bindung von etwa 450 kJ/mol liegen [HUH03].

*Tab. 4.3.: Bindungsenergien der im Molekülgerüst der ODS-SAM vorhandenen kovalenten Bindungen [HUH03], [WAL81] inkl. einer schematischen Darstellung dieser im ODS-Molekül.*

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]
C-H	410
C-C	350
C-Si	370
Si-O	450



Eine erneute Betrachtung der Resultate der Strukturierungsexperimente an Luft (Abb. 4.50 bzw. Abb. 4.39), zeigen eine weitere Abhängigkeit vom der Laserkontaktzeit.

Die Strukturierungen an Luft mit kurzen Laserkontaktzeiten von beispielsweise  $\tau = 15 \mu\text{s}$  (s. Abb. 4.50 a) zeigen analoge Resultate zu den Arbeiten von Balgar et al. Auch hier ist eine sehr starke Abgrenzung der erzeugten oxidischen Strukturen von der umgebenden intakten Monoschicht zu beobachten. Deutlich zu erkennen ist, dass die lokale Zersetzung der Monoschicht nur in einem sehr eng begrenzten Bereich stattfindet, wohingegen die umliegenden Bereiche der Monoschicht, außerhalb eines Übergangsbereiches von  $\sim 500 \text{ nm}$ , intakt bleiben. Vergleichende Strukturierungsexperimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen liefern identische Ergebnisse (vgl. Abb. 4.42). Dies lässt darauf schließen, dass bei den Strukturierungen mit kurzen Laserkontaktzeiten der Sauerstoff bei der Bildung der oxidischen Strukturen nicht am reaktionslimitierenden Schritt beteiligt ist. Des Weiteren zeigen diese Resultate, dass die Strukturierung bei kurzen Laserkontaktzeiten, bis typischerweise 1 ms, unabhängig von den Bedingungen (an Luft bzw. UHV), nach einem Reaktionsszenario abläuft, das durch eine thermische Pyrolyse der organischen Monoschicht initiiert wird.

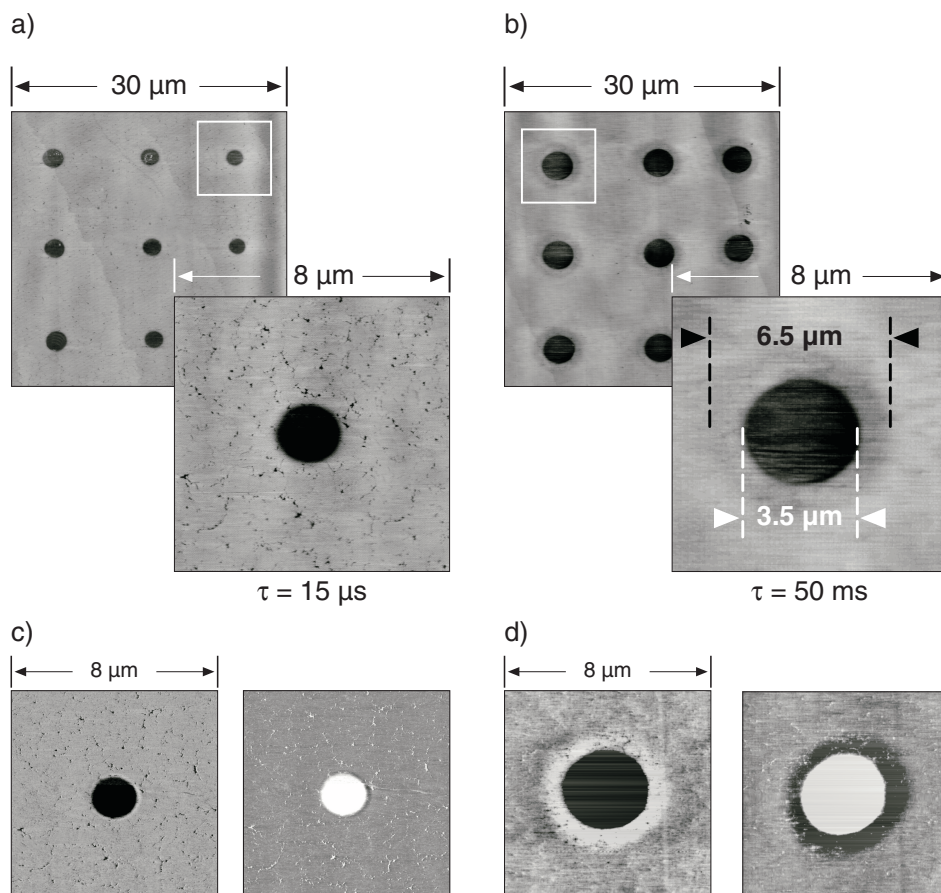


Abb. 4.50.: AFM-Aufnahmen der an Luft strukturierten, ODS-beschichteten Siliciumproben. Die Strukturierung erfolgte bei Laserkontaktzeiten von a)  $\tau = 15 \mu\text{s}$  und b)  $\tau = 50 \text{ ms}$  unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 7 \mu\text{m}$ ) bei einer Laserleistung von 916 mW. c) und d) Zeigen die korrespondierenden LFM-Aufnahmen der in a) bzw. b) dargestellten Detailvergrößerungen (vgl. Abb. 4.39).

Strukturierungsexperimente an Luft mit vergleichsweise langen Laserkontaktzeiten von beispielsweise  $\tau = 50 \text{ ms}$  (s. Abb. 4.50 b) zeigen hingegen ein abweichendes Ergebnis. Hierbei sind deutlich zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen: So wird im Inneren der erzeugten Struktur die Monoschicht durch eine thermische Pyrolyse komplett abgetragen (weiße Markierung in Abb. 4.50 b). Diese so erzeugten punktförmigen Strukturen sind von einem Bereich umgeben, welcher ebenfalls von der Belichtung durch den Laser beeinflusst wird. Im Gegensatz zur vollständigen Zersetzung der Monoschicht, wie sie im Zentrum der punktförmigen Strukturen zu beobachten ist, findet jedoch nur ein partieller Abtrag der Monoschicht statt (schwarze Markierung in Abb. 4.50 b).<sup>113</sup>

<sup>113</sup> Dieser partielle Abtrag wird ebenfalls durch das Höhenprofil in Abb. 4.39 verdeutlicht.



Die Ergebnisse lassen sich anhand der vorherrschenden Temperaturen erklären. Im Zentrum der erzeugten Strukturen (weiß markiert in Abb. 4.50 b) heizt sich die Substratoberfläche auf Temperaturen oberhalb von 1100 K auf, bei denen eine schlagartige Pyrolyse der organischen Monoschicht stattfindet [HUC85], [SAF96], wodurch die punktförmigen Strukturen erzeugt werden. In den umliegenden Bereichen (den Randzonen; schwarz markiert in Abb. 4.50 b) hingegen werden Temperaturen von 650 K bis 1000 K erreicht. Bei diesen Temperaturen kann in den Randzonen von einem langsamen sukzessiven oxidativen Abbau der organischen Monoschicht durch atmosphärischen Sauerstoff oder durch physisorbiertes Wasser ausgegangen werden [HUC85], [SAF96].

Eine Hinweis darauf, dass in diesen Randzonen eine chemische Modifikation der organischen Monoschicht stattfindet, stellen die in Abb. 4.50 d) abgebildeten Reibungs-kontrast-Bilder (LFM-Bilder; *LFM* = *lateral force microscopy*) dar. Hier ist ein deutlicher chemischer Kontrast zwischen den Randzonen und der umgebenden intakten Monoschicht zu erkennen. Dieses deutet auf eine, durch die Strukturierung induzierte, chemische Modifikation der Alkyl-terminierten organischen Monoschicht hin, welche möglicherweise durch eine thermische Oxidation mit atmosphärischem Sauerstoff herbeigeführt wurde.

Einen weiteren Hinweis dafür, dass es sich hierbei um einen Prozess handelt, der durch Sauerstoff induziert wird, liefern die Proben, die im Ultrahochvakuum strukturiert wurden. Hierbei sind keine beeinflussten Randzonen zu erkennen, sondern nur Bereiche, in denen die organische Monoschicht komplett abgetragen ist (vgl. Abb. 4.42). Diese Proben zeigen somit analoge Resultate wie sie auch bei Strukturierungsexperimenten an Luft unter Verwendung kurzer Laserpulse bis zu 1 ms beobachtet werden (s. Abb. 4.45 Bzw. Abb. 4.50).

Die Abb. 4.51 zeigt exemplarisch einen Vergleich der Größe der beeinflussten Randzonen (roter Datensatz) zur Breite der korrespondierenden oxidischen Strukturen (schwarzer Datensatz) in Abhängigkeit von der Laserkontaktzeit für eine Laserleistung von 916mW. Die Graphen entsprechen den Rekonstruktionen der experimentellen Daten unter Verwendung der jeweiligen kinetischen Parameter der beiden betrachteten Prozesse (s. Kapitel 4.1), der Pyrolyse der Monoschicht (schwarzer Datensatz) bzw. der thermischen Oxidation der SAM (roter Datensatz). Unterhalb einer Laserkontaktzeit von 1 ms sind keine Randzonen mehr zu beobachten. Erst ab Kontaktzeiten von mehr als 1 ms treten die Randzonen auf.

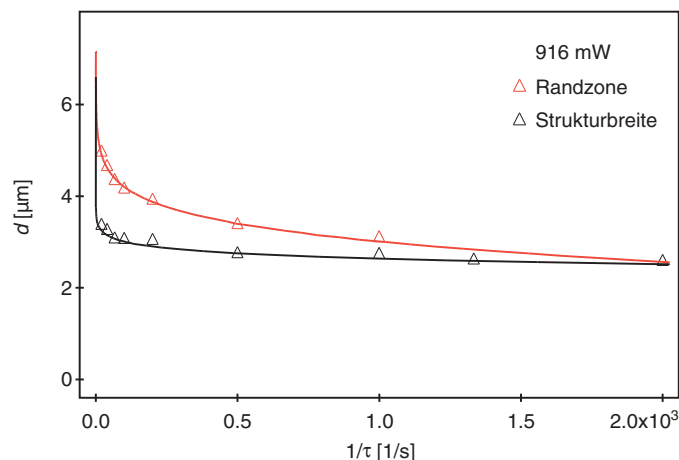


Abb. 4.51.: Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate an Luft unter Verwendung der hochfokussierenden Linse ( $w_{2e} = 12 \mu\text{m}$ ): Vergleich der beeinflussten Randzone (roter Datensatz) zur Strukturbreite (schwarzer Datensatz) bei einer Laserleistung von 916 mW (vgl. Abb. 4.40). Die Graphen entsprechen der Rekonstruktionen der experimentellen Daten (s. Kapitel 4.1).

Unter der Annahme, dass der zugrunde liegende Mechanismus der Bildung dieser Randzonen ebenfalls photothermischer Natur ist, können diese Daten analog zu dem in Kapitel 4.1 beschriebenen photothermischen Modell ausgewertet und so die kinetischen Parameter wie Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor für die Bildung dieser Randzonen bestimmt werden.

Eine Auswertung des Datensatzes bzgl. der beeinflussten Randzonen aus Abb. 4.51 liefert das folgende Arrhenius-Diagramm (Abb. 4.52). Die Messdaten der einzelnen Datensätze lassen sich nach Arrhenius linear anpassen. Die hieraus ermittelte Aktivierungsenergie sowie der Frequenzfaktor für die zugrunde liegende Reaktion liegen bei  $E_A = 103 \pm 9 \text{ kJ/mol}$  sowie  $\nu = 3.22 \cdot 10^{7 \pm 1.14} \text{ s}^{-1}$ .<sup>114</sup>

<sup>114</sup> Die Auswertung des Datensatzes der oxidischen Strukturen kann der Abb. 4.41 entnommen werden.

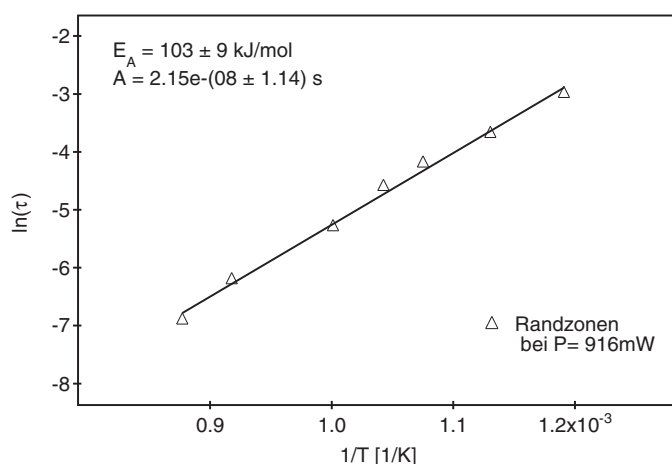


Abb. 4.52.: Arrhenius-Auftragung für die „Randzone“ bei der Strukturierung ODS-beschichteter Siliciumsubstrate an Luft unter Verwendung einer hochfokussierenden Linse: Grundlage der Analyse sind die Daten (roter Datensatz) aus Abb. 4.51.

Die Abb. 4.53 zeigt schematisch die unterschiedlichen Prozesse, die während der Strukturierung von ODS-beschichteten Siliciumsubstraten unter atmosphärischen /Ultrahochvakuum-Bedingungen, abhängig von der Laserkontaktzeit ablaufen. Ebenfalls abgebildet sind die resultierenden Topographien der strukturierten Monoschichten.

Wie zuvor erwähnt verläuft die Strukturierung der SAMs bei kurzen Laserkontaktzeiten über eine Pyrolyse, wobei die umgebenden Bereiche der Monoschicht intakt bleiben. Analoge Ergebnisse wurden ebenfalls für die Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen beobachtet, jedoch über den gesamten Bereich der verwendeten Laserkontaktzeiten. Die Strukturierung der SAMs bei vergleichsweise langen Laserkontaktzeiten verläuft primär über eine Pyrolyse, jedoch werden hierbei die umgebenden Bereiche der Monoschicht ebenfalls beeinflusst. Es kommt zu einer zusätzlichen thermischen Oxidation der SAMs durch Luftsauerstoff.

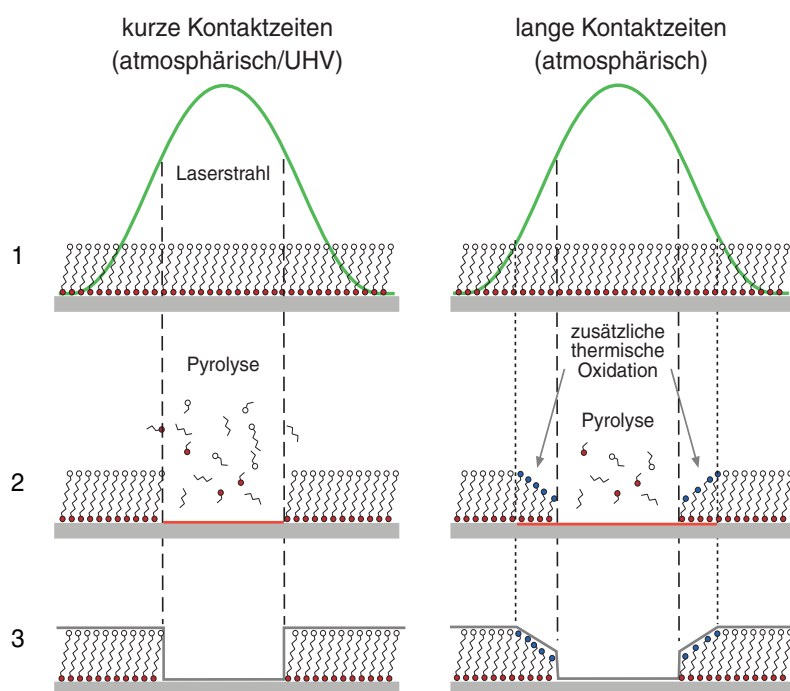


Abb. 4.53.: Schematische Darstellung der laserinduzierten photothermischen Strukturierung einer ODS-beschichteten Silicioberfläche für kurze ( $< 1$  ms) und lange ( $> 1$  ms) Kontaktzeiten.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass der Strukturierung von ODS-beschichteten Silicioberflächen ein photothermischer Prozess zugrunde liegt. Dieser läuft vorwiegend nach einem Reaktionsszenario ab, bei dem zunächst eine thermische Pyrolyse der Monoschicht stattfindet, der eine Oxidation der entstandenen Kohlenwasserstofffragmente folgt. Dieses gilt vornehmlich für die Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen sowie für die Strukturierung an Luft bei Laserkontaktzeiten bis zu  $t = 1$  ms, welche jeweils äquivalente Resultate liefern.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei der Strukturierung an Luft bei Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 1$  ms zusätzlich weitere Prozesse involviert sind. So konnten dort Prozesse beobachtet werden, die auf einer direkten Oxidation der Kohlenwasserstoffketten der ODS-Monoschicht auf der Substratoberfläche durch Sauerstoff oder Wasser beruhen.

## 5. Zusammenfassung

Die gezielte Manipulation der Eigenschaften von Oberflächen im nanoskaligen Bereich spielt für den technologischen Fortschritt eine immer größer werdende Rolle. Von großem Interesse sind daher heute Strukturierungsverfahren, die es ermöglichen multifunktionale Oberflächen zu präparieren, welche lateral definierte Bereiche mit chemisch unterschiedlicher Funktionalität aufweisen. Für die Herstellung dieser lateral strukturierten Oberflächen können verschiedene lithographische Verfahren herangezogen werden. Ein optisches Laserstrukturierungsverfahren wurde von Hartmann et al. entwickelt. Sie nutzten ein spezielles Verfahren der so genannten *laser direct writing technique* zur sequentiellen lateralen Strukturierung von modifizierten Siliciumsubstraten. Hierbei wurde bei Raumbedingungen ein hoch-fokussierter  $\text{Ar}^+$ -Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 514 nm über eine Probenoberfläche geführt, um so durch photothermisch induzierte Prozesse Strukturen zu erzeugen [BAL05], [HAR06], [BAL06]. Da bei diesem Verfahren die Strukturierung ausnahmslos an Luft durchgeführt wurde, war jedoch nicht klar, welchen Einfluss beispielsweise Sauerstoff oder Wasser auf den Strukturierungsprozess haben.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde erstmals erfolgreich mit Hilfe von vergleichenden Experimenten im Ultrahochvakuum und an Luft untersucht, welchen Einfluss Sauerstoff oder Wasser auf den Strukturierungsprozess nehmen, und welchem Mechanismus die Strukturierung der funktionalisierten Siliciumsubstraten nach der *laser direkt writing technique* folgt.

Mit Hilfe eines photochemischen Modells konnten die experimentellen Messdaten so aufgearbeitet werden, dass es gelang, die kinetischen Parameter der zugrunde liegenden Prozesse zu bestimmen. Die Analysen der Messdaten wurden mit Hilfe von Temperaturrechnungen auf Basis eines photochemischen Modells durchgeführt. In den ersten Arbeiten verwendeten Hartmann et al. hierfür eine vereinfachte Temperaturrechnung, auf Basis einer analytischen Lösung der für diesen Fall zugrunde liegenden Wärmeleitungsgleichung. In der vorliegenden Arbeit wurde eine verbesserte iterative Temperaturrechnung entwickelt, welche im Gegensatz zum analytischen Ansatz die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität des Siliciums für die entsprechende Wellenlänge von 514 nm berücksichtigt.

### **Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate**

Wann und wie bei der Laserstrukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten eine thermische Oxidation der Substratoberfläche stattfindet, ist auf Basis der vorangegangenen Arbeiten unklar. In Bezug auf die thermische Oxidation von H-terminierten Siliciumoberflächen werden in der Literatur zwei unterschiedliche Reaktionsszenarien diskutiert. Ein Reaktionsszenario basiert dabei auf einer direkten Einbindung des Sauerstoffs in eine vorhandene Adsorbatschicht [ZHA01a], [ZHA01b]. Ein weiteres mögliches Reaktionsszenario wäre, dass zunächst eine thermische Desorption des Wasserstoffs stattfindet, der dann eine Oxidation des Substrats nach gelagert ist [GUP88], [SIN90], [WIS91], [HÖF92], [FLO93], [OKA94], [GRE95], [HIR97]. Beide Reaktionsszenarien liefern oxidische Strukturen auf H-terminierten Siliciumsubstraten, unterscheiden sich jedoch grundlegend in der Rolle des Sauerstoffs während der Strukturierung selbst.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigen, dass die Strukturierung H-terminierter Siliciumsubstrate im Ultrahochvakuum grundsätzlich möglich ist. Durch diese Strukturierungsexperimente wird gezeigt, dass die Strukturierung im Ultrahochvakuum nach einem Reaktionsszenario abläuft, welches mit einer thermischen Desorption des Wasserstoffs beginnt, der nachgelagert eine Oxidation des Substrats folgt. Die Auswertung der experimentellen Daten liefert für die thermische Desorption des Wasserstoffs von einer Siliciumoberfläche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 222 \pm 26 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 1.27 \cdot 10^{17 \pm 2.4} \text{ s}^{-1}$ . Darüber hinaus deuten alle Resultate darauf hin, dass der Bildung der oxidischen Strukturen ein photothermischer Mechanismus zugrunde liegt.

Zusätzlich zu der reinen Desorption des Wasserstoffs von der Siliciumoberfläche konnten noch weitere Prozesse während der Strukturierung im Ultrahochvakuum beobachtet werden. So wurden speziell bei der Strukturierung mit hohen Laserleistungen und langen Laserkontaktzeiten Strukturen – eine Art Löcher in der Substratoberfläche – erzeugt, die darauf schließen lassen, dass zusätzlich zu der reinen Desorption des Wasserstoffs eine Sublimation des Siliciums ins Vakuum stattfindet. Eine Analyse der experimentellen Messdaten, auf Basis des photothermischen Modells, ergab für die Sublimation des Siliciums ins Ultrahochvakuum eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 366 \pm 43 \text{ kJ/mol}$  sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 9.22 \cdot 10^{21 \pm 5.0} \text{ s}^{-1}$ . Diese decken sich mit den in der Literatur beschriebenen Werten für die Sublimation des Siliciums ins Vakuum.

Hinsichtlich der Morphologie der erzeugten Strukturen liefern die Experimente mit den H-terminierten Siliciumsubstraten an Luft analoge Ergebnisse zu denen im Ultrahochvakuum. Jedoch konnte hier beobachtet werden, dass bei der Bildung der oxidischen Strukturen abhängig von den Laserparametern unterschiedliche Prozesse beteiligt sind. So konnte gezeigt werden, dass die Strukturierung nur bis zu einer Laserkontaktzeit von  $t = 1$  ms analog zu der Strukturierung im Ultrahochvakuum verläuft. Die Auswertung der Messdaten nach dem photothermischen Modell ergab für die photothermische Desorption des Wasserstoffs eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 226 \pm 16$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 7.2 \cdot 10^{17 \pm 2.5} \text{ s}^{-1}$ .

Ein direkter Vergleich der unterschiedlichen Strukturierungsergebnisse zeigte zudem, dass bei der Strukturierung an Luft, oberhalb einer Laserkontaktzeit von  $t = 1$  ms, zusätzlich zur reinen Desorption des Wasserstoffs, eine thermische Oxidation der H-terminierten Bereiche beobachtet werden kann, welche auf der direkten Einbindung des Sauerstoffs in die vorhandene Adsorbatschicht der H-Terminierung basieren könnte. Eine Analyse der experimentellen Daten ergab für die thermische Oxidation der H-terminierten Bereiche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 119 \pm 19$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 9.1 \cdot 10^{9 \pm 2.5} \text{ s}^{-1}$ .

Eine Sublimation des Siliciums, wie es bei der Strukturierung im Ultrahochvakuum der Fall ist, konnte hingegen an Luft nicht beobachtet werden.

Mit Hilfe der hier vorliegenden Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass sowohl Sauerstoff und/oder physisorbiertes Wasser oberhalb einer gewissen Laserkontaktzeit sehr wohl einen Einfluss auf die Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten nehmen. So konnte gezeigt werden, dass bei der Strukturierung an Luft durch die Anwesenheit von Sauerstoff oberhalb einer gewissen Laserkontaktzeit breitere Strukturen erzeugt werden, als es im Ultrahochvakuum der Fall ist. Darüber hinaus deuten die Ergebnisse darauf hin, dass es bei der Laserstrukturierung an Luft, zu einer partiellen Oxidation der H-terminierten Siliciumoberfläche über den gesamten Bereich der belichteten Fläche kommt. Diese partielle Oxidation könnte beispielsweise durch physisorbiertes Wasser induziert werden. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass die Strukturierung abhängig von den Strukturierungsbedingungen unterschiedlichen Reaktionsszenarien folgt.

### **Strukturierung ODS-beschichteter Substrate**

Wie bei der Strukturierung von H-terminierten Siliciumsubstraten war auch der Einfluss von Sauerstoffs oder des Wassers auf die thermische Zersetzung der Alkylsiloxanmonoschicht ebenfalls weitgehend ungeklärt. Auch hier sind für die Zersetzung der organischen Monoschicht bzw. die Bildung der oxidischen Strukturen zwei unterschiedliche Reaktionsszenarien denkbar. Zum einen wäre die Bildung der Strukturen über eine Pyrolyse der organischen Monoschicht möglich, bei der die einzelnen Fragmente in einem nachgelagerten Schritt oxidiert werden. Zum anderen wäre es denkbar, dass eine thermische Zersetzung der Monoschicht über eine sukzessive Oxidation der Alkylketten durch Sauerstoff abläuft [KLU97], [KLU98]. Beide Reaktionsszenarien liefern lateral strukturierte Monoschichten, unterscheiden sich jedoch maßgeblich durch die Rolle des Sauerstoffs bzw. Wassers auf den Prozess der Strukturierung. So ist der Sauerstoff bei einer Pyrolyse nicht in den limitierenden Reaktionsschritt der Strukturierung involviert, wohingegen bei einer sukzessiven Oxidation der Sauerstoff maßgeblich am reaktionslimitierenden Schritt der Strukturierung beteiligt ist. Zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff oder Wasser auf die Strukturierung von Alkylsiloxan-modifizierten Siliciumsubstraten wurden in der hier vorliegenden Arbeit ebenfalls erstmals vergleichende Strukturierungsexperimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen sowie an Luft durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen erstmals, dass auch die Strukturierung von mit Alkylsiloxanmonoschichten bedeckten Siliciumsubstraten im Ultrahochvakuum unter Ausschluss von Sauerstoff oder Wasser grundsätzlich möglich ist. Die Strukturierungsexperimente, welche sowohl an Luft als auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt wurden, zeigen ein sehr ähnliches Verhalten und führen zu vergleichbaren Ergebnissen hinsichtlich der Größenabhängigkeit und Morphologie der gebildeten Strukturen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Strukturierung der ODS-Monoschichten unabhängig von den Bedingungen einer Kinetik folgt, die durch die gleiche Aktivierungsenergie charakterisiert ist. Darüber hinaus deuten alle experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass der Strukturierung von ODS-beschichteten Siliciumoberflächen ein photothermischer Prozess zugrunde liegt.

Die Tatsache, dass eine Strukturierung im Ultrahochvakuum möglich ist, zeigt, dass die Strukturierung eher einem Reaktionsszenario folgt, bei dem die ODS Monoschicht zunächst thermisch pyrolysiert wird und im Anschluss daran die entstandenen Kohlenwasserstofffragmente in einem nachgelagerten nicht reaktionslimitierenden Schritt oxidiert werden. Eine Auswertung der experimentellen Daten nach dem photothermischen Modell liefert für die thermische Desorption der ODS Monoschicht von



einer Siliciooberfläche eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 483 \pm 35$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 1.6 \cdot 10^{32 \pm 5} \text{ s}^{-1}$ .

Ein direkter Vergleich zwischen der Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen und an Luft zeigt, dass die Ergebnisse der Strukturierungsexperimente in gewissen Bereichen identisch sind. Dieses deutet darauf hin, dass alle hier beobachteten Strukturierungen ODS-beschichteter Siliciumsubstrate sowohl an Luft als auch unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gleich ablaufen. Eine Pyrolyse zersetzt primär die Monoschicht, der eine Oxidation der organischen Fragmente folgt. Dieses gilt vornehmlich für die Strukturierung unter Ultrahochvakuum-Bedingungen sowie für die Strukturierung unter Raumbedingungen an Luft für Laserkontaktzeiten bis zu  $t = 1$  ms. Die Aktivierungsenergie für die Desorption der ODS Monoschicht von einer Siliciooberfläche an Luft liegt bei  $E_A = 440 \pm 48$  kJ/mol und der Frequenzfaktor bei  $\nu = 2.7 \cdot 10^{29 \pm 7} \text{ s}^{-1}$ .

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass bei der Strukturierung an Luft mit Laserkontaktzeiten oberhalb von  $t = 1$  ms zusätzlich zu der reinen Desorption der Alkylsiloxanmonoschicht weitere Prozesse involviert sind. Es wurden Prozesse beobachtet, die auf einer direkten Oxidation der Kohlenwasserstoffketten der ODS-Monoschicht auf der Substratoberfläche durch Sauerstoff oder physisorbiertes Wasser hindeuten. Eine Analyse der experimentellen Daten liefert für die thermische Oxidation der ODS Monoschicht eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 103 \pm 9$  kJ/mol sowie einen Frequenzfaktor von  $\nu = 3.2 \cdot 10^{7 \pm 1} \text{ s}^{-1}$ .

Die hier vorliegenden Arbeit zeigt erstmals, dass der Sauerstoff, bei definierten Bedingungen, oberhalb einer Laserkontaktzeit von  $t = 1$  ms, sehr wohl einen Einfluss auf die Strukturierung von ODS-Monoschicht belegten Siliciumsubstraten nimmt. So wurde oberhalb dieser Laserkontaktzeit zusätzlich zu der reinen Desorption der Monoschicht eine thermische Oxidation der Alkylketten beobachtet. Wie es auch schon bei den H-terminierten Substraten beobachtet wurde, folgt letztendlich die Strukturierung der ODS beschichteten Siliziumsubstraten abhängig der Strukturierungsbedingungen unterschiedlichen Reaktionsszenarien.

Diese Erkenntnisse, dass photochemische Strukturierungen von Siliciumsubstraten abhängig von der Laserkontaktzeit nach unterschiedlichen Reaktionsszenarien ablaufen, lassen sich in der Praxis weitreichend nutzen. So können Strukturierungsprozesse, abhängig von der Laserkontaktzeit deutlich verbesserte und vereinfachte werden, da sie an Luft und im UHV identische Ergebnisse liefern. Die bei vergleichsweise langen Laserkontaktzeiten zusätzlich einsetzende thermische Oxidation im Randbereich der

## **Zusammenfassung**

---

ODS-Monoschicht, lässt sich beispielsweise für eine selektive laterale chemische Funktionalisierung im Submikrometer-Bereich nutzen.

## 6. Anhang

### 6.1. Verwendete Abkürzungen

$A$	Präexponentieller Faktor
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AOM	Akusto-Optischer Modulator
AOTF	Akusto-Optischer (regulierbarer) Filter
$CA$	freie Apertur
$c_p$	Wärmekapazität
$d$	Spotdurchmesser
$d_0$	Durchmesser des einfallenden Strahls
$d_t$	Öffnungsdurchmesser des Objektivs
$E_A$	Aktivierungsenergie
$f$	Brennweite
$I$	Intensität
$I_0(x)$	modifizierte Bessel Funktion nullter Ordnung
$I_{\max}$	maximale Intensität im Strahlzentrum
IR	Infrarot
$k(T)$	Temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
LFM	Reibungscontrast
$M^2$	Beugungsmaßzahl
$NA$	numerische Apertur
ODS	Octadecylsiloxan
OTS	Octadecyltrichlorsilan
$P$	Laserleistung
$R$	Reflektivität
$r$	Radius
$R$	ideale Gaskonstante ( $R = 8.31451 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )
SAM	self-assembled monolayer
$T$	Temperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$t_{\text{puls}}$	Pulsdauer
$T_r$	truncation-ratio
UHV	Ultrahochvakuum
$v$	Schreibgeschwindigkeit
$\alpha_A$	Absorptionskoeffizient
$\Delta T(r)$	radiale Temperaturerhöhung

## Anhang

---

$\Delta T_{\max}$	maximaler Temperaturanstieg
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu\text{CP}$	Mikro-Kontakt Drucken
$\nu$	Frequenzfaktor
$\rho$	Dichte
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
$\tau_1$	Kontaktzeit
$\omega_{2e}$	Spotradius

## 6.2. Messwerttabellen und Abbildungen

### Tabellen

Tab. 6.1.: Experimentelle Messwerte aus den Arbeiten von Afonso et al. bezüglich der temperaturabhängigen Reflektivität [CHA01]:

Reflektivität	Temperatur [K]
0.38	300
0.3853	372
0.3906	472
0.4023	572
0.409	672
0.4168	772
0.4245	972
0.44	1684

Tab. 6.2.: Experimentelle Messwerte aus den Arbeiten von Ho et al. bezüglich der temperaturabhängigen thermischen Leitfähigkeit [HO72]:

T [K]	$\kappa$ [W·cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$\kappa$ [W·cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
300	1.48	800	0.422
323.2	1.33	873.2	0.374
350	1.19	900	0.359
373.2	1.08	973.2	0.323
400	0.989	1000	0.312
473.2	0.814	1073.2	0.286
500	0.762	1100	0.279
573.2	0.651	1173.2	0.262
600	0.619	1200	0.257
673.2	0.536	1273.2	0.247
700	0.508	1300	0.244
773.2	0.442	1373.2	0.237

T [K]	$\kappa$ [W·cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	T [K]	$\kappa$ [W·cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
1400	0.235	1600	0.221
1473.2	0.229	1673.2	0.22
1500	0.227	1685	0.22
1573.2	0.223	1600	

### Hintergrundspektrum

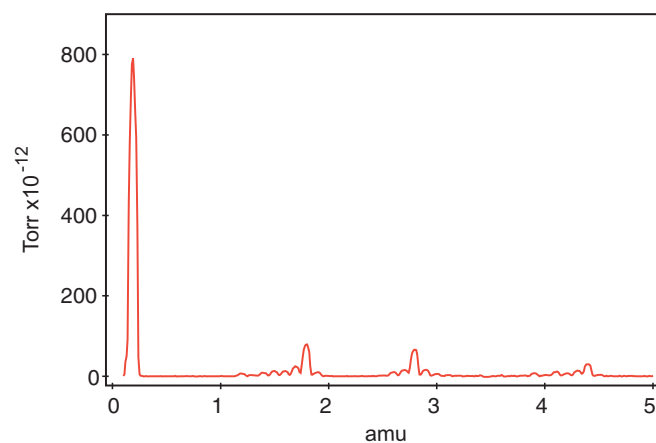


Abb. 6.1.: Typische Hintergrundspektrum der UHV-Kammer bei einem Basisdruck von  $< 1 \cdot 10^{-10}$  mbar.

### Laserprofil und Intensitätsverteilung in der fokalen Ebene

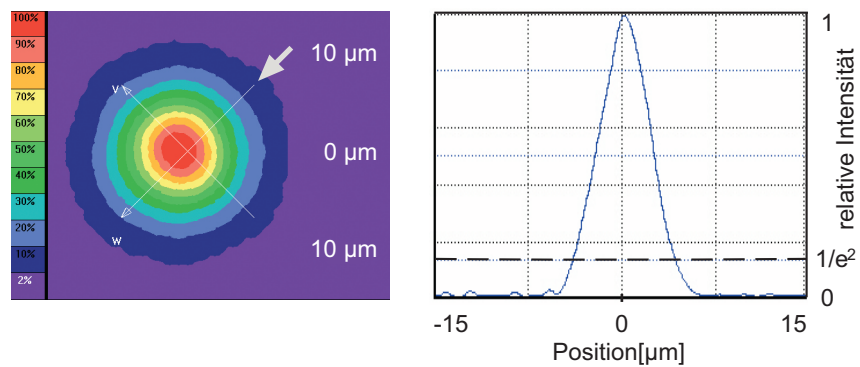


Abb. 6.2.: Extrapolierte zweidimensionale Intensitätsverteilung des Laserstrahls in der fokalen Ebene, bei einem Spotradius von  $11.7 \mu\text{m}$ . Der graue Pfeil deutet auf die Achse, entlang der das Intensitätsprofil berechnet wurde.

### Abbildungen des Temperaturmesssystems

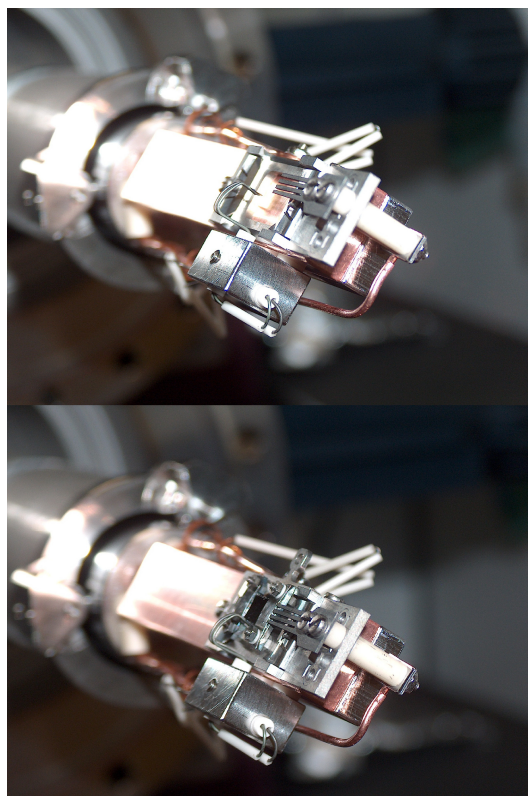


Abb. 6.3.: Abbildung des entwickelten Probestemperaturmesssystems ohne Probe (oben) und mit Probe (unten).

### Quellcode des Auswerte-Programms

Im folgenden ist der Quellcode des Programms aufgeführt, das sowohl zur Auswertung der AFM-Aufnahmen, als auch für sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen verwendet wurde. Das Programm wurde in IGOR Pro 6.03 der Firma Wavemetrics® geschrieben.

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.
#include <All IP Procedures>
#include <Strings as Lists>
#include <Keyword-Value>
#include <Graph Utility Procs> version >= 1.2
#include <Autosize Images>
#include <Median>

//Aufarbeitung der Messungen
// Macro zum Laden der AFM bzw. LFM Bildern
Macro LoadAFMImage()
PauseUpdate; Silent 1
Variable refNum, xwidth, ywidth, HDF_SDS_Cal
String message = "Select a file"
String FilePath, Filename, Graphname
Open/D/R/M=message/T=".hdf" refNum //Show File-Choose-Dialoge
FilePath = S_fileName
Filename = ParseFilePath(3, FilePath, ".", 0, 0) //Extract Filename
Print FilePath
Open/R refNum as FilePath //Open File in binary Mode
String type = " "
FSetPos refNum, 932 / //Read AFM-Mode (Top or LFM or Err)
FBinRead /F=0 refNum, type
Print type
FSetPos refNum, 998 //Read xwidth
FBinRead /B=3/F=4 refNum, xwidth
FSetPos refNum, 994 //Read ywidth
FBinRead /B=3/F=4 refNum, ywidth
Graphname = type + Filename //Make Name for Wave and Graph (For example: "TOP307000A")
Print Graphname
HDFReadSDS Ref=2, FilePath //Read Array of Values
FSetPos refNum, 1042 //Read Calibration-Factor
FBinRead /B=3/F=4 refNum, HDF_SDS_Cal
String comment = ""
comment = PadString(comment, 64, 0)
FSetPos refNum, 1066
FBinRead refNum, comment
comment = comment[0, (strsearch(comment, num2char(0), 0)-1)] //Byte-Müll abschneiden
Print "Comment: " + comment + ""
Duplicate /O HDF_SDS_Wave, $Graphname
String OS = IgorInfo(2) // Perform endian swap if the System ist MacOS
If (CmpStr(OS, "Macintosh") ==0) // because HDF-Files are from Windows
Redimension/E=2 $Graphname
endif

Redimension/S $Graphname //Convert to floating point values
```



```

SetScale/l x 0,xwidth,"µm", $Graphname //Scale Axes
SetScale/l y 0,ywidth,"µm", $Graphname
Wavestats /Q $Graphname //Calculate Wavestats to get min and max values
if (CmpStr(type, "Top") == 0)
$Graphname = ($Graphname - V_min) * HDF_SDS_Cal //Calibrate Topo-Values
Variable imagelow = ((V_avg-V_min)*HDF_SDS_Cal)-3*(V_sdev*HDF_SDS_Cal)
Variable imagehigh = ((V_avg-V_min)*HDF_SDS_Cal)+3*(V_sdev*HDF_SDS_Cal)
endif

if (CmpStr(type, "LFM") == 0 || CmpStr(type, "Err") == 0)
HDF_SDS_Cal=HDF_SDS_Cal
$Graphname = ($Graphname) * HDF_SDS_Cal //Calibrate LFM-Values
Variable imagelow = (V_avg*HDF_SDS_Cal)-3*(V_sdev*HDF_SDS_Cal)
Variable imagehigh = (V_avg*HDF_SDS_Cal)+3*(V_sdev*HDF_SDS_Cal)
endif

Display;AppendImage $Graphname
ModifyImage $Graphname ctab= {imagelow,imagehigh,Grays,0}
ModifyGraph width={Plan,1,bottom,left}
Print "Werte von", V_min, "bis", V_max
Print "Kalibrations-Faktor", HDF_SDS_Cal
Close refnum
End

Function MeasPI(wavetoinset)
wave wavetoinset
Silent 1;PauseUpdate
String list= ImageNameList("", ";")
if (strlen(GetStrFromList(list, 1, ";")) ) // two or more images, comment this test out to make it work with the first of
several images
Abort "CopyImageSubset works only with a single image in a graph"
endif

String imagePlot = GetStrFromList(list, 0, ";")
if (strlen(imagePlot)) // one image
String info,vaxis,haxis,image,df,xwave,ywave
Variable i
info=ImageInfo("",imagePlot,0)
vaxis=StrByKey("YAXIS",info)
haxis=StrByKey("XAXIS",info)
image=StrByKey("ZWAVE",info)
df=StrByKey("ZWAVEDF",info)
xwave=StrByKey("XWAVE",info)
ywave=StrByKey("YWAVE",info)
if (strlen(xwave)+strlen(ywave) )
Abort "CopyImageSubset does not work on images with X or Y waves"
endif

string modInfo=StrByKey("RECREATION",info)
info= AxisInfo("",haxis)
String axisFlags= StrByKey("AXFLAG",info)
info= AxisInfo("",vaxis)
axisFlags+=StrByKey("AXFLAG",info)
String winStyle= WinRecreation("",1)
Variable swapxy= strsearch(winStyle,"swapXY=1",0) >= 0
GetMarquee $haxis,$vaxis

```

## Anhang

---

```
if( V_Flag != 1)
  Abort "CopyImageSubset() requires a marquee in the target graph"
endif

String copy= "mydot" // copy the marqueeed image subset into a clean, liberal, unique name.
CopMatrix(df+PossiblyQuoteName(image),copy,V_left,V_right,V_top,V_bottom,swapxy)
copy=PossiblyQuoteName(copy) // make a graph just like the source graph
Preferences 1
else // no images
  Abort "No Image in graph"
endif

NVAR gRadioVal= root:gRadioVal
NVAR invert= root:invert
NVAR fill= root:fill
NVAR columnm= root:columnm
NVAR layer= root:layer
NVAR minsize= root:minsize

if (invert==1)
  ImageThreshold/I/M=(gRadioVal) mydot
else
  ImageThreshold/M=(gRadioVal) mydot
endif

killwaves /Z dotthreshold
Rename M_ImageThresh dotthreshold
if (fill==1)
  ImageAnalyzeParticles /A=(minsize)/E/W/M=2/F stats dotthreshold
else
  ImageAnalyzeParticles /A=(minsize)/E/W/M=2 stats dotthreshold
endif

wave M_Moments
variable dotx, doty, diameter, scalefactor, part
scalefactor = DimDelta(mydot, 0)
for(part = 0; part<V_NumParticles; part=part+1)
  dotx = M_Moments[part][0]*scalefactor+DimOffset(mydot, 0)
  doty = M_Moments[part][1]*scalefactor+DimOffset(mydot, 1)
  diameter = scalefactor*(M_Moments[part][2]+M_Moments[part][3])
  Print "Gefundenes Partikel: ", part
  Print " Center: ", dotx, ", ", doty, ", Durchmesser: ", diameter
  SetDrawEnv /W=$(S_marqueeWin) xcoord= bottom,ycoord= left,fillpat=0,linefgc= (0,64000,0)
  DrawOval /W=$(S_marqueeWin) (dotx-diameter/2), (doty-diameter/2), (dotx+diameter/2), (doty+diameter/2)
  DoWindow AnalyzedDot
    if( V_Flag == 0 )
      Display /N = AnalyzedDot
      Execute "AppendImage /W=AnalyzedDot"+axisFlags+" "+copy
    endif

    if( strlen(modInfo) )
      Execute "ModifyImage /W=AnalyzedDot "+copy+" "+modInfo
    endif

  ApplyStyleMacro(winStyle)
```

```

Execute "ModifyGraph /W=AnalyzedDot width={Plan,1,bottom,left}"
AppendToGraph /W=AnalyzedDot W_BoundaryY vs W_BoundaryX
SetDrawEnv /W=AnalyzedDot xcoord= bottom,ycoord= left,fillpat= 0,linefgc= (0,64000,0)
DrawOval /W=AnalyzedDot (dotx-diameter/2), (doty-diameter/2), (dotx+diameter/2), (doty+diameter/2)
variable j
for(j=0;j<dimsize(wavetoinset, 0); j=j+1)
if ((wavetoinset[j][column][layer] == 0) %| (wavetoinset[j][column][layer] == NaN))
break
endif
endfor
if (j == dimsize(wavetoinset, 0))
Insertpoints /M=0 dimsize(wavetoinset, 0), 1, wavetoinset
endif
wavetoinset[j][column][layer]=diameter
endfor
End
Function CopMatrix(inmatrix,outmatrix,left,right,top,bottom,swapxy)
String inmatrix,outmatrix
Variable left,right,top,bottom,swapxy
if( swapxy )
Duplicate/O/R=(bottom,top)(left,right) $inmatrix,$outmatrix
else
Duplicate/O/R=(left,right)(bottom,top) $inmatrix,$outmatrix
endif
End
Function StartMeasure(ctrlName) : ButtonControl
String ctrlName
NVAR gRadioVal= root:gRadioVal
NVAR invert= root:invert
SVAR wavetoinset= root:wavetoinset
MeasPl($wavetoinset)
End
Macro Measure_Dots()
DotMeasure()
EndMacro
Window DotMeasure() : Panel
Variable/G invert= 1
Variable/G gRadioVal= 5
String/G wavetoinset

Variable/G fill=0
Variable/G layer=0
Variable/G column=0
Variable/G minsize=50
PauseUpdate; Silent 1 // building window...
NewPanel /K=1 /W=(588,319,833,687) as "DotMeasure"
ModifyPanel cbRGB=(0,34816,52224)
SetDrawLayer UserBack
DrawText 21,46,"Thresholding:"
SetDrawEnv linefgc= (65280,65280,0)
DrawLine 0,68,246,68
DrawText 22,105,"Particle Analyse:"
SetDrawEnv linefgc= (65280,65280,0)
DrawLine 0,161,244,161
DrawText 22,184,"Append Diameter to wave:"
Button Go,pos={62,283},size={120,40},proc=StartMeasure,title="Measure Dots"

```

## Anhang

---

```
Button Go,fSize=14,fStyle=1
CheckBox invert,pos={126,104},size={71,14},title="White Dots",variable= invert, value=1
CheckBox check5,pos={123,20},size={100,14},proc=MyCheckProc,title="Fuzzy Mean Grey"
CheckBox check5,value= 1,mode=1
CheckBox check1,pos={125,46},size={86,14},proc=MyCheckProc,title="Iterative Mode"
CheckBox check1,value= 0,mode=1
PopupMenu popup,pos={22,192},size={119,21},proc=MyPopupProc,title="Choose Wave"
PopupMenu popup,mode=1,popvalue="...",value=WaveList("dots",";","")
CheckBox fill,pos={126,78},size={60,14},title="Fill Holes",value= 0, variable=fill
SetVariable setvar0,pos={63,225},size={79,16},title="Columnm:"
SetVariable setvar0,value= columnm,bodyWidth= 35
SetVariable setvar1,pos={75,251},size={68,16},title="Layer:"
SetVariable setvar1,value= layer,bodyWidth= 35
SetVariable minsize,pos={59,132},size={100,16},title="min Size (Px.)"
SetVariable minsize,limits={0,inf,0},value= minsize
EndMacro
Function MyCheckProc(name,value)
String name
Variable value
NVAR gRadioVal= root:gRadioVal

strswitch (name)
case "check1":
gRadioVal= 1
CheckBox check5,value=0
break
case "check5":
gRadioVal= 5
CheckBox check1,value=0
break
endswitch
End
Function myPopupProc (ctrlName,popNum,popStr) : PopupMenuControl
String ctrlName
Variable popNum // which item is currently selected (1-based)
String popStr // contents of current popup item as string
SVAR wavetoinset= root:wavetoinset
wavetoinset = popStr
End
Function Makedotwave(name)
String name
killwaves/Z $name
make/O/N=12 $name=NaN
wave dotwave=$name
variable i
for(i=0; i<12; i=i+1)
wave act=$( "p" + num2str(i+1))
if (numpnts(act)>0)
wavestats/Q act
dotwave[i]=V_avg
else
dotwave[i]=NaN
endif
endfor
End
```

// Auslesen der Messwerte aus der 3 dimensionalen Matrix (Mittelwert/Median/Maxwert)

Function ReadDotArray(name, layer)

String name

Variable layer

killwaves/Z \$name

make/O/N=12 \$name=NaN

wave dotwave=\$name

wave dots

variable i, j, avg, num

for(i=0; i<dimsize(dots, 1); i=i+1)

avg=0

num =0

for(j=0; j<dimsize(dots, 0);j=j+1)

if (dots[j][i][layer]>0)

avg = avg + dots[j][i][layer]

num = num + 1

endif

endfor

avg = avg/num

if (avg>0)

dotwave[i]=avg

else

dotwave[i]=NaN

endif

endfor

End

Function ReadDotArrayMedian(name, layer)

String name

Variable layer

killwaves/Z \$name

make/O/N=12 \$name=NaN

wave dotwave=\$name

wave dots

variable i, j, med

for(i=0; i<dimsize(dots, 1); i=i+1)

make/O/N=0 dotcache

med = 0

for(j=0; j<dimsize(dots, 0);j=j+1)

if (dots[j][i][layer]>0)

Insertpoints numpts(dotcache), 1, dotcache

dotcache[numpts(dotcache)] = dots[j][i][layer]

endif

endfor

med=Median(dotcache, -INF, INF)

if (med>0)

dotwave[i]=med

else

dotwave[i]=NaN

endif

endfor

End

Function ReadDotArrayMax(name, layer)

String name

Variable layer

killwaves/Z \$name

## Anhang

---

```
make/O/N=12 $name=NaN
wave dotwave=$name
wave dots
variable i, j, maximum
for(i=0; i<dimsize(dots, 1); i=i+1)
maximum=0
for(j=0; j<dimsize(dots, 0); j=j+1)
if (dots[j][i][layer]>0)
if (dots[j][i][layer] >= maximum)
maximum = dots[j][i][layer]
endif
endif
endfor
maximum = maximum
if (maximum>0)
dotwave[i]=maximum

else
dotwave[i]=NaN
endif
endif
End

//Auswertung der Messwerte
//Analytische Rechnungen (Temperaturprofile/Arrheniusdiagramm/Rekonstruktion der Messwerte)
Function MakeTPProfiles(leistungen, radius)
Wave leistung
Variable radius
Variable Tk = 96 //Berechnet durch fitten der Daten aus: Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref.
Data, //Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable T0 = 300
Variable Ref = 0.38 //Nach Baeuerle Laser Processing in Chemistry, Springer 2000
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
make/N=(radius*150)/D/O $name=NaN
rad=x/40
DoWindow TProfiles
if( V_Flag == 0 )
Display /N=TProfiles
endif
Variable i
for(i=0; i<numpts(leistungen); i=i+1)
String name = "te" + num2str(leistungen(i))
make/N=(radius*150)/D/O $name=NaN
Wave te = $name
te=leistungen(i)*0.001*(1-Ref)/(sqrt(2*Pi)*kappa0*100*radius*1e-6)*Bessl(0,(rad/radius)^2)*exp(-(rad/radius)^2)
te=Tk+(T0-Tk)*exp(te/(T0-Tk))

AppendToGraph /W=TProfiles te vs rad
ModifyGraph /W=TProfiles width=150,height=200
endfor
End
Macro ArrheniusPanel()
ShowArrheniusPanel()
EndMacro
Function ShowArrheniusPanel()
```

```

String leistungen, pulsdauer
Variable radius = 1.3, fitstart = 0, fitend = inf
Prompt leistungen, "Select wave with laser powers: ", popup, WaveList("leistungen", ";", "")
Prompt pulsdauer, "Select wave with pulse lengths: ", popup, WaveList("pulsdauer", ";", "")
Prompt radius, "Enter Spotradius [µm]: "
Prompt fitstart, "Startpoint for Curvefitting: "
Prompt fitend, "Endpoint for Curvefitting: "
DoPrompt "Make Arrhenius-Panel", leistungen, pulsdauer, radius, fitstart, fitend
if ( V_Flag == 0 )
MakeArrheniusDots($leistungen, $pulsdauer, radius, fitstart, fitend)
endif
End

Function MakeArrheniusDots(powers, pulsdauer, radius, fitstart, fitend)
Wave powers, pulsdauer
Variable radius
Variable fitstart, fitend
Variable Tk = 96 //Berechnet durch fitten der Daten aus: Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref.
Data, //Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable T0 = 300
Variable Ref = 0.38 //Nach Baeuerle Laser Processing in Chemistry, Springer 2000
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable numpulse = numpnts(pulsdauer) //Länge aller Waves = Anzahl der Pulsdauern
Wave colors
make/D/O/N=(numpulse) Intaudots

Intaudots=ln(pulsdauer)
Variable actpow, actcol, ke
actpow = 0
actcol = 0
ke = 0
Variable numofpnts = 0 //Zahl der Punkte in der Wave
Variable sumofpnts = 0 //Gesamtzahl der Punkte
Variable sumofpntsfitend = 0 //Gesamtzahl der gefitteten Punkte
Variable K0mid = 0 //Fit: Achsenabschnitt
Variable K1mid = 0 //Fit: Steigung
DoWindow Arrhenius
if ( V_Flag != 0 )
Killwindow Arrhenius
endif
for(actpow=0; actpow<numpnts(powers); actpow=actpow+1)
String dname = "do" + num2str(actpow+1)
if (exists(dname) != 0)
Wave d = $dname
Wavestats /Q/M=1 d
if (V_npts == 0) // Leere Wave
continue
endif
numofpnts = V_npts
sumofpnts += numofpnts
String invtname = "invto" + num2str(powers(actpow))
make/D/O/N=(numpulse) $invtname=NaN
Wave invt = $invtname
invt=powers(actpow)*0.001*(1-Ref)/(sqrt(2*Pi)*kappa0*100*radius*1e-6)*BessI(0,(d/radius/2)^2)*exp(-(d/radius/2)^2)
invt=Tk+(T0-Tk)*exp(invt/(T0-Tk))
invt=1/invt

```

## Anhang

---

```
DoWindow Arrhenius
if( V_Flag == 0 )
Display /N=Arrhenius

TextBox/W=Arrhenius/C/N=text0/J/A=RB/F=0 ""
endif

AppendToGraph /W=Arrhenius Intaudots vs invt
ModifyGraph /W=Arrhenius mode[actcol]=3,rgb[actcol]=(colors[actcol/2][0],colors[actcol/2][1],colors[actcol/2][2]),
marker[actcol/2]=(5+actpow) //actcol/2 wenn die einzelne
String fitname = "fit" + num2str(powers(actpow))
make /O/N=(numpulse) $fitname=NaN
wave fit = $fitname
AppendToGraph /W=Arrhenius fit vs invt //Darstellung des Fit für jede Leistung
ModifyGraph /W=Arrhenius rgb[actcol+1]=(colors[actcol/2][0],colors[actcol/2][1],colors[actcol/2][2]),
marker[actcol/2]=(5+actpow)
actcol += 2 // actcol = actcol+2 wenn die einzelnen Fits dargestellt werden sollen
String tracename = "\s(Intaudots"+"#" + num2str(actpow)+ ")"+ num2str(powers(actpow)) + " mW"
AppendText /W=Arrhenius/N=text0 tracename
CurveFit /Q line Intaudots[fitstart, fitend] /X=inv[fitstart, fitend] /D=fit // /NTHR=1
String errstring = GetRTErrorMessage()
Print errstring
if (GetRTError(1) && cmpstr(errstring[0, 7], "CurveFit") == 0) //CurveFit-Fehler
Print "Wave", dname, "not used!"
continue //Abbrechen! Nicht fitten! Nicht weiterzahlen!
endif

sumofpntsfittd += V_npnts //Zählt nur die wirklich gefitteten Punkte
Print fitname, ":EA =", (K1*8.31451/1000), "kJ/mol", "A =", (exp(K0)), "s", V_npnts, " Points fitted."
K1mid += K1 * V_npnts / //mit Wichtung
K0mid += K0 * V_npnts //mit Wichtung
//MakeSingleRekon(powers(actpow), pulsdauer, radius, (K1*8.31451), (exp(K0))) //Kann jetzt auch die
//Rekonstruktion für jede Leistung

endif
endfor
K0mid = K0mid/sumofpntsfittd //Gewichteter Mittelwert
K1mid = K1mid/sumofpntsfittd //Gewichteter Mittelwert
Print "-----"
Print "Mittelwert: EA =", (K1mid*8.31451/1000), "kJ/mol", "A =", (exp(K0mid)), "s"
Print " Frequenzfaktor:", (ln(2) / exp(K0mid)), "1/s"

String resulttext = "EA = "+ num2str(K1mid*8.31451/1000)+ " kJ/mol "
AppendText /W=Arrhenius/N=text0 resulttext
resulttext = "\f'Symbol'\nF'Arial' = "+ num2str(ln(2) /exp(K0mid))+ " 1/s "
AppendText /W=Arrhenius/N=text0 resulttext
SetDrawEnv /W=Arrhenius xcoord= bottom,ycoord= left //Darstellung des mittleren Fits als Linie
Variable fitx0, fitx1, fity0, fity1
fity0 = Intaudots[0]
fity1 = Intaudots[numpnts(Intaudots)-1]
fitx0 = (fity0 - K0mid) / K1mid
fitx1 = (fity1- K0mid) / K1mid
Drawline /W=Arrhenius fitx0, fity0, fitx1, fity1
make/D/O/N=(sumofpnts) invtgesamto //Jetzt kommt die Erstellung der Wave mit allen Datenpunkten
make/D/O/N=(sumofpnts) Intaugesamto
actpow = 0
Variable insert = 0 //Enthält Einfügeposition in die Gesamtwaves
for(actpow=0;actpow<numpnts(powers);actpow=actpow+1)
invtname = "invto" + num2str(powers(actpow))
```



```

if (exists(invtname) != 0)
Wave invt = $invtname
Wavestats /Q/M=1 invt
numofpnts = V_npnts
invtgesamtto[insert, insert+numofpnts-1] = invt[p-insert]
Intaugesamtto[insert, insert+numofpnts-1] = Intaudots[p-insert]
insert += numofpnts
endif
endfor
Print "Anzahl der Datenpunkte: ", sumofpnts
AppendToGraph /W=Arrhenius Intaugesamtto vs invtgesamtto //Darstellung der Wave für den globalen Fit
ModifyGraph /W=Arrhenius mode(Intaugesamtto)=2,rgb(Intaugesamtto)=(0,0,0)
Label /W=Arrhenius left "ln(\F'Symbol't)"
Label /W=Arrhenius bottom "1/T [1/K]"
MakeRekonstruktion(powers, pulsdauer, radius, (K1mid*8.31451), (exp(K0mid)))
//Startet direkt die Rekonstruktion mit den Mittelwerten

End

Function MakeRekonstruktion(leistungen, pulsdauer, radius, Ea, A)
Wave leistungen, pulsdauer
Variable radius, ea, A
Variable Tk = 96 //Berechnet durch fitten der Daten aus: Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref.
Data, //Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable T0 = 300
Variable Ref = 0.38 //Nach Baeuerle Laser Processing in Chemistry, Springer 2000
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
make/N=(radius*80)/D/O rad=NaN
rad=x/40
make/N=(radius*80)/D/O lw=NaN
lw = 2*rad
DoWindow Rekonstruktion
if ( V_Flag != 0 )
Killwindow Rekonstruktion
endif
Display /N=Rekonstruktion
Variable i, j
for(i=0;i<numpnts(leistungen);i=i+1)
String name = "tau" + num2str(leistungen(i))
String name2 = "invtau" + num2str(leistungen(i))
Killwaves/Z $name
make/O/N=(radius*80) $name=NaN
Wave tau = $name
Killwaves/Z $name2
make/O/N=(numpnts(tau)) $name2=NaN
Wave invtau =$name2
tau=leistungen(i)*0.001*(1-Ref)/(sqrt(2*Pi)*kappa0*100*radius*1e-6)*BessI(0,(rad/radius)^2)*exp(-(rad/radius)^2)
tau=Tk+(T0-Tk)*exp(tau/(T0-Tk))
tau=A*exp(ea/(8.31451*tau))
invtau = 1/tau
AppendToGraph /W=Rekonstruktion lw vs invtau
endfor
End

Function MakeSingleRekon(leistung, pulsdauer, radius, Ea, A)
Variable leistung
Wave pulsdauer

```

## Anhang

---

```
Variable radius, ea, A
Variable Tk = 96 //Berechnet durch fitten der Daten aus: Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref.
Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable T0 = 300
Variable Ref = 0.38 //Nach Baeuerle Laser Processing in Chemistry, Springer 2000
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
make/N=(radius*80)/D/O lw=NaN
lw = x/20
String name = "tau" + num2str(leistung)
String name2 = "invtau" + num2str(leistung)
Killwaves/Z $name
make/O/N=(radius*80) $name=NaN
Wave tau = $name
Killwaves/Z $name2
make/O/N=(numpts(tau)) $name2=NaN
Wave invtau = $name2
tau=leistung*0.001*(1-Ref)/((sqrt(2*Pi)*kappa0*100*radius*1e-6)*BessI(0,((lw/2)/radius)^2)*exp(-((lw/2)/radius)^2)
tau=Tk+(T0-Tk)*exp(tau/(T0-Tk))
tau=A*exp(ea/(8.31451*tau))
invtau = 1/tau
End

//Numerische Rechnung (Temperaturprofile/Arrheniusdiagramm/Rekonstruktion der Messwerte)
Function MakeTPProfilesNum(leistungen, radius)
Wave leistungen
Variable radius
make/D/O/N=(radius*150) rad
rad=x/40

DoWindow TProfiles
if( V_Flag == 0 )
Display /N=TProfiles
endif
Variable i
for(i=0;i<numpts(leistungen);i=i+1)
String name = "teNum" + num2str(leistungen(i))
make/O/N=(radius*150)/D/O $name
Wave te = $name
te = RealTemp(Theta(rad*1E-6, leistungen(i)/1000, radius*1E-6))
AppendToGraph /W=TProfiles te vs rad
Label /W=TProfiles left "Temperatur [K]"
Label /W=TProfiles bottom "Radius [µm]"
ModifyGraph /W=TProfiles width=170.079,height=226.772
SetAxis /W=TProfiles left 300,2000
ModifyGraph /W=TProfiles tick=1,mirror=2,btLen=3
Legend /W=TProfiles /C/N=text0/F=0/A=MC
endfor
End

Macro ArrheniusPanelNum()
ShowArrheniusPanelNum()
EndMacro

Function ShowArrheniusPanelNum()
String leistungen, pulsdauer
Variable radius = 1.3, fitstart = 0, fitend = inf
Prompt leistungen,"Select wave with laser powers: ",popup,WaveList("leistungen", ",", "")
Prompt pulsdauer,"Select wave with pulse lengths: ",popup,WaveList("pulsdauer", ",", "")
```

```

Prompt radius, "Enter Spotradius [µm]: "
Prompt fitstart, "Startpoint for Curvefitting: "
Prompt fitend, "Endpoint for Curvefitting: "
DoPrompt "Make Arrhenius-Panel", leistung, pulsdauer, radius, fitstart, fitend
if( V_Flag == 0 )
    MakeArrheniusDotsNum($leistung, $pulsdauer, radius, fitstart, fitend)

endif
End
Function MakeArrheniusDotsNum(leistung, pulsdauer, radius, fitstart, fitend)
Wave leistung, pulsdauer
Variable radius
Variable fitstart, fitend
Variable Tk = 96 //Berechnet durch fitten der Daten aus: Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref.
Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable T0 = 300
Variable Ref = 0.38 //Nach Baeuerle Laser Processing in Chemistry, Springer 2000
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable numpulse = numpnts(pulsdauer) //Länge aller Waves = Anzahl der Pulsdauern
Wave colors
make/D/O/N=(numpulse) Intaudots
Intaudots=ln(pulsdauer)
Variable actpow, actcol, ke
actpow = 0
actcol = 0
ke = 0
Variable numofpnts = 0 //Zahl der Punkte in der Wave
Variable sumofpnts = 0 //Gesamtzahl der Punkte
Variable K0mid = 0
Variable K1mid = 0
DoWindow Arrhenius
if( V_Flag != 0 )
    Killwindow Arrhenius
endif
for(actpow=0;actpow<numpnts(leistung);actpow=actpow+1)
    String dname = "do" + num2str(actpow+1)
    if (exists(dname) != 0)
        Wave d = $dname
        Wavestats /Q/M=1 d
        if (V_npts == 0) //Leere Wave
            continue
        endif
        23.03.2008 DA_6.3.ipf 21
        numofpnts = V_npts
        sumofpnts += numofpnts
        String invtname = "invto" + num2str(leistung(actpow))
        make/D/O/N=(numpulse) $invtname=NaN
        Wave invt = $invtname
        invt= RealTemp(Theta(0.5*d*1E-6, leistung(actpow)/1000, radius*1E-6))
        invt=1/invt
        DoWindow Arrhenius
        if( V_Flag == 0 )
            Display /N=Arrhenius
            TextBox/W=Arrhenius/C/N=text0/J/A=RB/F=0 ""
        endif
        AppendToGraph /W=Arrhenius Intaudots vs invt
    
```

## Anhang

---

```
ModifyGraph /W=Arrhenius mode[actcol]=3,rgb[actcol]=(colors[actcol/2][0],colors[actcol/2][1],colors[actcol/2][2]),
marker[actcol/2]=(5+actpow) //actcol/2 wenn die einzelne
String fitname = "fit" + num2str(leistungen(actpow))
make /O/N=(numpulse) $fitname=NaN
wave fit = $fitname
CurveFit/Q line Intaudots[fitstart, fitend] /X=inv[fitstart, fitend] /D=fit // /NTHR=1
Print fitname, ":EA =", (K1*8.31451/1000), "kJ/mol", "A =", (exp(K0)), "s"
K1mid += K1 * numofpnts //mit Wichtung
K0mid += K0 * numofpnts //mit Wichtung
AppendtoGraph /W=Arrhenius fit vs invt //Darstellung des Fit für jede Leistung
ModifyGraph /W=Arrhenius rgb[actcol+1]=(colors[actcol/2][0],colors[actcol/2][1],colors[actcol/2][2]),
marker[actcol/2]=(5+actpow)
actcol += 2 // actcol = actcol+2 wenn die einzelnen Fits dargestellt werden sollen
String tracename = "\s(Intaudots"+"#" + num2str(actpow)+ ")+ num2str(leistungen(actpow)) + " mW"
AppendText /W=Arrhenius/N=text0 tracename
//MakeSingleRekon(leistungen(actpow), pulsdauer, radius, (K1*8.31451), (exp(K0)))
//Kann jetzt auch die Rekonstruktion für jede Leistung

endif
endfor

K0mid = K0mid/sumofpnts //Gewichteter Mittelwert
K1mid = K1mid/sumofpnts //Gewichteter Mittelwert

Print "-----"
Print "Mittelwert: EA =", (K1mid*8.31451/1000), "kJ/mol", "A =", (exp(K0mid)), "s"
Print "Frequenzfaktor:", (ln(2) / exp(K0mid)), "1/s"
String resulttext = "E\B\A\M = "+ num2str(K1mid*8.31451/1000)+ " kJ/mol "
AppendText /W=Arrhenius/N=text0 resulttext
resulttext = "\F'Symbol'n\F'Arial' = "+ num2str(ln(2) / exp(K0mid))+ " 1/s"
AppendText /W=Arrhenius/N=text0 resulttext
SetDrawEnv /W=Arrhenius xcoord= bottom,ycoord= left //Darstellung des mittleren Fits als Linie
Variable fitx0, fitx1, fity0, fity1
fity0 = Intaudots[0]
fity1 = Intaudots[numpnts(Intaudots)-1]
fitx0 = (fity0 - K0mid) / K1mid
fitx1 = (fity1 - K0mid) / K1mid
Drawline /W=Arrhenius fitx0, fity0, fitx1, fity1
make/D/O/N=(sumofpnts) invtgesamtto //Jetzt kommt die Erstellung der Wave mit allen Datenpunkten
make/D/O/N=(sumofpnts) Intaugesamtto
actpow = 0
Variable insert = 0 //Enthält Einfügeposition in die Gesamtwaves
for(actpow=0;actpow<numpnts(leistungen);actpow=actpow+1)
invtname = "invto" + num2str(leistungen(actpow))
if (exists(invtname) != 0)
Wave invt = $invtname
Wavestats /Q/M=1 invt
numofpnts = V_npnts
invtgesamtto[insert, insert+numofpnts-1] = invt[p-insert]
Intaugesamtto[insert, insert+numofpnts-1] = Intaudots[p-insert]
insert += numofpnts
endif
endfor

Print "Anzahl der Datenpunkte: ", sumofpnts
AppendToGraph /W=Arrhenius Intaugesamtto vs invtgesamtto //Darstellung der Wave für den globalen Fit
ModifyGraph /W=Arrhenius mode(Intaugesamtto)=2,rgb(Intaugesamtto)=(0,0,0)
Label /W=Arrhenius left "ln(\F'Symbol't)"
Label /W=Arrhenius bottom "1/T [1/K]"
```

```
//MakeRekonstruktion(leistungen, pulsdauer, radius, (K1mid*8.31451), (exp(K0mid))) 7
//Startet direkt die Rekonstruktion mit den Mittelwerten
```

```
End
```

```
Function MakeRekonstruktionNum(leistungen, pulsdauer, radius, Ea, A)
```

```
Wave leistungen, pulsdauer
```

```
Variable radius, ea, A
```

```
make/N=(radius*80)/D/O rad=NaN
```

```
rad=x/40
```

```
make/N=(radius*80)/D/O lw=NaN
```

```
lw = 2*rad
```

```
DoWindow Rekonstruktion
```

```
if( V_Flag == 0 )
```

```
Display /N=Rekonstruktion
```

```
endif
```

```
Variable i, j
```

```
for(i=0;i<numpts(leistungen);i=i+1)
```

```
String name = "tau" + num2str(leistungen(i))
```

```
String name2 = "invtau" + num2str(leistungen(i))
```

```
Killwaves/Z $name
```

```
make/O/N=(radius*80) $name=NaN
```

```
Wave tau = $name
```

```
Killwaves/Z $name2
```

```
make/O/N=(numpts(tau)) $name2=NaN
```

```
Wave invtau =$name2
```

```
tau = RealTemp(Theta(rad*1E-6, leistungen(i)/1000, radius*1E-6))
```

```
tau=A*exp(ea/(8.31451*tau))
```

```
invtau = 1/tau
```

```
AppendToGraph /W=Rekonstruktion lw vs invtau
```

```
Label /W=Rekonstruktion left "Punktdurchmesser [µm]"
```

```
Label /W=Rekonstruktion bottom "1/Pulsdauer [1/s]"
```

```
ModifyGraph /W=Rekonstruktion mirror=2,tick=1,btLen=3
```

```
SetAxis /W=Rekonstruktion left 0,7.5
```

```
SetAxis /W=Rekonstruktion bottom -250,20250
```

```
ModifyGraph /W=Rekonstruktion width=283.465,height=226.772
```

```
endfor
```

```
End
```

```
//Berechnung des Temperaturprofils unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Reflektivität (Numerische Rechnung)
```

```
Macro Temperaturprofil(Leistung, Schrittweite, Punktzahl, Spotradius)
```

```
Variable Leistung = 0.33
```

```
Variable Schrittweite = 0.01E-6
```

```
Variable Punktzahl = 350
```

```
Variable Spotradius = 1.3E-6
```

```
Prompt Leistung, "Laserleistung (in W)?"
```

```
Prompt Schrittweite, "Schrittweite (in m)?"
```

```
Prompt Punktzahl, "Wie viele Punkte soll ich berechnen?"
```

```
Prompt Spotradius, "Wie groß ist der 1/e2 Laserspotradius (in m)?"
```

```
Variable PunktRadius
```

```
Make /N = (Punktzahl) /O , Radius, TemperaturL, ClassicTemperaturL, TemperaturR, ClassicTemperaturR
```

```
PunktRadius = 0
```

```
do
```

```
Radius[PunktRadius] = PunktRadius*Schrittweite
```

## Anhang

---

```
TemperaturL[PunktRadius] = Theta(PunktRadius*Schrittweite, Leistung, Spotradius)
ClassicTemperaturL[PunktRadius] = Theta0(PunktRadius*Schrittweite, Leistung, Spotradius)
TemperaturR[PunktRadius] = RealTemp(TemperaturL[PunktRadius])
ClassicTemperaturR[PunktRadius] = RealTemp(ClassicTemperaturL[PunktRadius])
PunktRadius = PunktRadius + 1
while (PunktRadius <= Punktzahl)
End Macro

// Berechnung der linearisierten Temperatur unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Reflektivität
(Nummerische Rechnung)
Function Theta (R, Leistung, Spotradius)
Variable R, Leistung, Spotradius
Variable theta1, theta2
Variable omega = Spotradius/sqrt(2) //Umrechnung des 1/e - Radius in 1/e2
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable I

theta1 = Theta0 (R, Leistung, Spotradius)
theta2 = 0
I = Integral(R/omega)
do
    theta1 = (theta1+theta2)/2
    theta2 = Leistung/(omega*pi*kappa0*100) * (sqrt(pi)/2 * exp(-(R/omega)^2/2)*BessI(0,
        ((R/omega)^2/2)) - Re(theta1)*I)

while (abs(theta2 - theta1) > 1E-8)
Return theta2
End Function

//Berechnung des Ausgangswertes für Theta unter Vernachlässigung der temperaturabhängigen Reflektivität (Analog zu
analytischen Rechnung)
Function Theta0 (R, Leistung, Spotradius)
Variable R
Variable Leistung
Variable Spotradius
Variable theta0
Variable kappa0 = 1.48 //Nach Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1, No. 2 (1972) 279

theta0 = Leistung*(1-0.38)/(sqrt(2*pi)*kappa0*100*Spotradius)*BessI(0,(R/Spotradius)^2)*exp(-
(R/Spotradius)^2)

Return theta0
End Function

// Berechnung des Doppelintegrals (Nummerische Rechnung)
Function Integral // Hier ist das R welches von der Funktion theta übergeben wird R/Spotradius!
Variable R
Variable x, lambda
Variable dx, dlambda
Variable Intx, Intlambdax
Variable IntlambdaxAlt, IntxAlt
dlambda = 0.05
dx = 0.05
Intlambdax=0
lambda = 0.5*dlambda
Do
```

```

IntlambdaAlt = Intlambda
Intx = 0
x = 0.5*dx
  Do
    IntxAlt = Intx
    Intx = Intx + exp(-x^2)*BessJ(0,(x*lambda))*x*BessJ(0,(R*lambda))*dx
    x = x + dx
  While ((abs(Intx - IntxAlt) > 1e-7))
    Intlambda = Intlambda + Intx*dlambda
    lambda = lambda + dlambda
  While ((abs(Intlambda - IntlambdaAlt) > 1e-6))
Return Intlambda
End Function

//Berechnung der Reflektivität nach "Afonso J. Appl. Phys. 89 (2001) 3763" (Numerische Rechnung)
Function Re (ltemp)
Variable ltemp
Variable Reflektivitaet
Variable base = 0.34113           // Die Messwerte aus der Arbeit von Afonso wurden durch eine sigmoide Funktion
                                   // angefitet

Variable maxi = 0.10036
Variable xhalf = 449.35
Variable rate = 308.96

  Reflektivitaet = base + maxi/(1 + exp( ( xhalf - RealTemp(ltemp))/rate ) )

Return Reflektivitaet
End Function

//Berechnung der realen Temperatur durch die Kirchhofftransformation der linearisierten Temperatur!
Function RealTemp (ltemp)
Variable ltemp
Variable Temp
Variable Tk = 96                 //Berechnet durch fitten der Daten aus: Ho, Powell, Liley J. Phys. Chem. Ref.
Data,                           Vol. 1, No. 2 (1972) 279
Variable T0 = 300

  Temp = Tk+(T0-Tk)*exp(ltemp/(T0-Tk))

Return Temp
End Function

```

### 6.3. Veröffentlichungen

Die im Rahmen meiner Arbeit gewonnenen Ergebnisse sind Bestandteil der folgenden Veröffentlichungen.

- N. Hartmann, Th. Balgar, R. Bautista and S. Franzka  
*"Direct laser patterning octadecylsiloxane monolayers on surface-oxidized silicon substrates: Indications for a photothermal excitation mechanism"*, Surf. Sci. 600 (2006) 4034-4038.
- N. Hartmann, Th. Balgar, R. Bautista, S. Franzka and E. Hasselbrink  
*"Preparation of organic monolayers on uniform and patterned silicon substrates"*, SPIE 5223 (2003) 9-23.
- R. Bautista, N. Hartmann and E. Hasselbrink,  
*"Two-dimensional aggregation of species with weak and strong bonding interactions: Modeling the growth of self-assembled alkylsiloxane monolayers"*, Langmuir 19 (2003) 6590-6593.
- Th. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann and E. Hasselbrink  
*"An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon"*, Surf. Sci. 532-535 (2003) 963-969.



Diese Seite ist aus Datenschutzgründen leer

Diese Seite ist aus Datenschutzgründen leer

Diese Seite ist aus Datenschutzgründen leer

### 6.5. Literaturverzeichnis

- [ALL93] P- Allongue, V. Costa-Kieling, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.* 140, 1018, **1993**
- [BAL01] T. Balgar, *Präparation von organischen Monoschichten und Charakterisierung mittels Rasterkraftmikroskopie*, Universität Essen, **2001**
- [BAL04] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Langmuir* 20, 3525, **2004**
- [BAL05] T. Balgar, *Laserstrukturierung von Alkylsiloxanmonoschichten auf Siliziumsubstraten im Submikrometerbereich*, Universität Essen, **2005**
- [BAL06] T. Balgar, S. Franzka, N. Hartmann, *Appl. Phys. A* 82, 689-695, **2006**
- [BAL06b] T. Balgar, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *Appl. Phys. A* 82, 15, **2006**
- [BÄU00] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **2000**
- [BAU03a] R. Bautista, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Langmuir* 19, 6590, **2003**
- [BAU03b] R. Bautista, *Wachstum von Alkylsiloxan-Monoschichten: Experiment & Simulation*, Universität Duisburg-Essen, **2003**
- [BUN00] B.C. Bunker, R.W. Carpick, R.A. Assink, M.L. Thomas, M.G. Hankins, J.A. Voight, D. Sipola, M.P. de Beor, G.L. Gully, *Langmuir* 16, 7742, **2000**
- [BUR02] J.M. Buriak, *Chem. Rev.* 102 (5), 1271, **2002**
- [CAR98] C. Carraro, O.W. Yauw, M.M. Sung, R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B* 102, 23, 4443, **1998**
- [CER95] G.F. Cerofolini, L. Meda, *Appl. Surf. Sci.* 89, 351, **1995**
- [CHA01] N. Chaoui, J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso, *J. of Appl. Phys.* 89, 3763, **2001**
- [CHA91] Y.J. Chabal, *Physica B: Condensed Matter* 170, 447, **1991**
- [CHE91] C.C. Cheng, J.T. Yates jr., *Phys. Rev. B* 43, 4041, **1991**
- [CHE94] H. Chen, J. Wagner, *J. Chem. Eng. Data* 39, 475, **1994**
- [DAH02] D. Dahlhaus, *Wachstum organischer Monoschichten auf Siliziumoberflächen*, Universität Essen, **2002**
- [DAH06] D. Dahlhaus, S. Franzka, E. Hasselbrink, N. Hartmann, *Nano Letters* 6, 2358, **2006**
- [DAH07] D. Dahlhaus, *Strukturierung organischer Monoschichten zur Anbindung von Nanopartikeln*, Universität Duisburg-Essen, **2007**
- [DIR96] H. Dirac, *Laser micromachining of silicon*, Mikroelektronik Center, **1996**
- [DOR96] D.J. Doren, *Adv. in Chem. Phys.* 95, 1, **1996**

- [DÜR02] M. Dürr, A. Biedermann, Z. Hu, U. Höfer, T.F. Heinz, *Science* 296, 1838, **2002**
- [DÜR06] M. Dürr, U. Höfer, *Surf. Sci. Rep.* 61, 465-526, **2006**
- [EHR89] D.J. Ehrlich, J.Y. Tsao (Eds.), *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **2000**
- [EIC03] J. Eichler, H.J. Eichler, *Laser*, Springer, Berlin, **2003**
- [ERT72] G. Ertl, M. Neumann, *Z. Naturforsch.* 27A, 1607, **1972**
- [FLO93] M.C. Flowers, N.B.H. Jonathan, Y. Liu, A. Morris, *J. Chem. Phys.* 99, 7038, **1993**
- [FOI03] J. Foissner, A. Glaser, J. Kattner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, *Langmuir* 19, 3741, **2003**
- [GAT89] S.M. Gates, R.R. Kuntz, C.M. Greenlief, *Surf. Sci.* 207, 364, **1989**
- [GOM94] R. Gomer, *Surf. Sci.* 299/300, 129, **1994**
- [GRA93] J.D. Le Grange, J.L. Markman, C.R. Kurkjain, *Langmuir* 9, 1749, **1993**
- [GRE95] C.M. Greenlief, M. Armstrong, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 1810, **1995**
- [GRU86] F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, *Mat. Sci. Rep.* 1, 65, **1986**
- [GUP88] P. Gupta, V.L. Colvin, S.M. George, *Phys. Rev. B* 37, 8234, **1988**
- [HAL87] R.B. Hall, *J. Phys. Chem.* 91, 1007, **1987**
- [HAR06] N. Hartmann, *Photothermische Wege zu mikro- und nanostrukturierten organischen Monoschichten*, Universität Duisburg Essen, **2006**
- [HAR06a] N. Hartmann, T. Balgar, R. Bautista, S. Franzka, *Surf. Sci.* 600, 4034, **2006**
- [HAR07] N. Hartmann, D. Dahlhaus, S. Franzka, *Surf. Sci.* 601, 3916, **2007**
- [HAS07] E. Hasselbrink, *PC5: Aufbau der Materie*, , **2007**
- [HER01] M.C. Hersam, N.P. Guisinger, J.W. Lyding, D.S. Thompson, J.S. Moore, *Appl. Phys. Lett.* 78, 886, **2001**
- [HIR97] F. Hirose, *J. Cryst. Growth* 179, 108, **1997**
- [HO72] C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley, *J. Phys. Ref. Data* 1, 279, **1972**
- [HÖF92] U. Höfer, L. Li, T.F. Heinz, *Phys. Rev. B* 45, 9485, **1992**
- [HON93] J. Honerkamp, H. Römer, *Klassische Theoretische Physik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest, **1993**
- [HUA94] J. Huang, D.A. Dahlgren, J.C. Hemminger, *Langmuir* 10, 626, **1994**
- [HUC85] D.J. Hucknall, *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman and Hall, London, **1985**
- [HUH03] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2003**

- [HUL99] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, **1999**
- [INO98] A. Inoue, T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1976, **1998**
- [JAH37] H.A.Jahn, E. Teller, *Prog. of the Royal Soc. of London, Series A* **161**, 220-235, **1937**
- [KIN95] K. Kinoshita, I. Nishiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(6), 2709, **1995**
- [KIT05] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag München Wien, **2005**
- [KLI06] B. Klingebiel, *Photothermische Strukturierung organischer Monoschichten*, Universität Duisburg-Essen, **2006**
- [KLU97] G.J. Kluth, M.M. Sung, R. Maboudian, *Langmuir* **13**, 3775, **1997**
- [KLU98] G.J. Kluth, M. Sander, M.M. Sung, R. Maboudian, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 932, **1998**
- [KOL07] K.W. Kolasinski, *persönliche Mitteilung*, West Chester University, PA, **2007**
- [KRÄ03] S. Krämer, R.R. Fuierer, C.B. Gorman, *Chem. Rev.* **103**, 4367, **2003**
- [KRÜ95] P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1155, **1995**
- [KUB03] M. Kubal, S. Rajasingam, A. Sarua, M.J. Uren, T. Martin, B.T. Hughes, K.P. Hilton, R.S. Balmer, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 124, **2003**
- [LAß08] K. Laß, *Zur Schwingungs- und Photodesorptionsdynamik von Kohlenstoffmonoxid auf einer Silizium(100)-Oberfläche*, Universität Duisburg-Essen, **2008**
- [LER95] M.J. Lercel, M. Rooks, R.C. Tiberio, H.G. Craighead, C.W. Sheen, A.N. Parikh, D.L. Allara, *J. of Vac. Sci. & Technol. B* **13**, 1139, **1995**
- [LOV05] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105**, 1103, **2005**
- [MAT06] M. Mathieu, *Zur photothermischen Strukturierung H-terminierter Si(100)-Substrate*, Universität Duisburg-Essen, **2006**
- [MAY06] A.J. Mayne, D. Riedel, G. Comtet, G. Dujardin, *Prog. in Surf. Sci.* **81**, 1, **2006**
- [MEL01] Katalog der Firma Melles Griot, 2001
- [MEN03] P.M. Mendes, Y. Chen, R.E. Palmer, K. Nikitin, D. Fitzmaurice, J.A. Preece, *J. of Phys.: Cond. Matter* **15**, S3047, **2003**
- [MIU96] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji, N. Miyamoto, *Appl. Surf. Sci.* **100/101**, 454, **1996**
- [MOR96] Y. Morita, H. Tokumoto, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 854, **1996**
- [MÜL96] M. Müllenborn, K. Birkelund, F. Grey, S. Madsen, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3013, **1996**

- [NIW94] M. Niwano, Y. Kimura, N. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* 65(13), 1692, **1994**
- [OKA94] L.A. Okada, M.L. Wise, S.M. George, *Appl. Surf. Sci.* 82/83, 410, **1994**
- [ONC05] S. Onclin, B.J. Ravoo, D.N. Reinoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 6282, **2005**
- [OSG85] R.M. Osgood, H.H. Gilgen, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15, 549, **1985**
- [OUR99] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Sotov, M. Katayama, *Surf. Sci. Rep.* 35, 1, **1999**
- [OVE97] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, M. Moritz, *Phys. Rev. B* 55, 4731, **1997**
- [PAR94] A.N. Parikh, D.L. Allara, I.B. Azouz, F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* 98, 7577, **1994**
- [PIL96] M.J. Pilling and P.W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford Univ. Press, **1996**
- [PLU00] J.D. Plummer, M.D. Deal, P.B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modelling*, Prentice Hall, Upper Saddle River, **2000**
- [POA82] J.M. Poate, J.W. Mayer (Eds.), *Laser Annealing of Semiconductors*, Academic Press, New York, **1982**
- [POL73] J. Polak, B.C.-Y. Lu, *Can. J. Chem.* 51, 4018, **1973**
- [PUS98] A. Pusel, U. Wetterauer, P. Hess, *Phys. Rev. Lett.* 81, 645, **1998**
- [REA71] J.F. Ready, *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York, **1971**
- [REI88] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1988**
- [RIC92] L.J. Richter, R.R. Cavanagh, *Prog. Surf. Sci.* 39, 155, **1992**
- [RIC98] A.G. Richter, K.M. Durbin, C.-J.-Yu, P. Dutta, *Phys. Rev. E* 61, 607, **1998**
- [RIE04] Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, **2004**
- [SAF96] I. Safarik, O.P. Strausz, *Res. Chem. Intermed.* 22, 275, **1996**
- [SCH59] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* 30, 917, **1959**
- [SCHR00] F. Schreiber, *Progress in Surface Science*, 65, 151-256, **2000**
- [SEI90] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel, *J. Electrochem. Soc.* 137 (11), 3612, **1990**
- [SHA04] M.R. Shadnam, S.E. Kirkwood, R. Fedosjevs, A. Amirfazli, *Langmuir* 20, 2667, **2004**
- [SHI00] N.A. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem*, 1, 18, **2000**
- [SHK95] A.I. Shkerbtii, R. Di Felice, C.M. Bertoni, R. Del Sole, *Phys. Rev. B* 51, 11201, **1995**

- [SIL91] P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserré, J. Benattar, *Langmuir* 7, 1647, **1991**
- [SIN90] K. Sinniah, M.G. Sherman, L.B. Lewis, W.H. Wienberg, J.T. Yates Jr., K.C. Janda, *J. Chem. Phys.* 92, 5700, **1990**
- [SMA93] I. Smallwood, *Solvent recovery handbook*, McGraw-Hill Professional, **1993**
- [SMI04] R.K. Smith, P.A. Lewis, P.S. Weiss, *Prog. Surf. Sci.* 75, 1, **2004**
- [STÄ01] M. Städele, B.R. Tuttle, K. Hess, *J. Appl. Phys.* 89, 348,
- [STE03] W.M. Steen, *Laser Material Processing*, Springer Verlag, London, **2003**
- [SUN00] M.M. Sung, C. Carraro, O.W. Yauw, Y. Kim, R. Maboudian, *J. Phys. Chem. B* 104, 1556, **2000**
- [THI07] D. Thien, *Der Weg zur zeitaufgelösten Photoemissionsmikroskopie an adsorbatbedeckten Silizium-Oberflächen*, Universität Duisburg-Essen, **2007**
- [TRI95] C.P. Trip, M.L. Hair, *Langmuir* 11, 1120, **1995**
- [ULM91] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston, **1991**
- [VAL98] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 102, 7190, **1998**
- [WAL81] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.*, 246, **1981**
- [WAN03] Y. Wang, M. Liebermann, *Langmuir* 19, 1159, **2003**
- [WAS89b] S.R. Wassermann, G.M. Whitesides, I.M. Tidswell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, J.D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5852, **1989**
- [WEI79] Z.A. Weinberg, G.W. Rubloff, E. Bassous, *Phys. Rev. B* 19, 3107, **1979**
- [WES94] J. Westermann, H. Nienhaus, W. Mönch, *Surf. Sci.* 311, 101, **1994**
- [WIL65] R. Williams, *Phys. Rev.* 140, A569, **1965**
- [WIS91] M.L. Wise, B.G. Koehler, P. Gupta, P.A. Coon, S.M. George, *Surf. Sci.* 258, 166, **1991**
- [WOL93] J.J. Metois, D.E. Wolf, *Surface Science* 298, 71-78, **1993**
- [XIA98] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Angw. Chem. Int. Edit.* 37, 550, **1998**
- [XIA99] Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 99, 1823, **1999**
- [YAB91] N. Yabumoto, K. Saito, M. Morita, T. Ohmi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30, L419-L422, **1991**
- [YAT95] J.T. Yates Jr., H.N. Waltenburg, *Chem. Rev.* 95, 1589, **1995**
- [ZHA01a] X. Zhang, Y.J. Chabal, S.B. Christman, E.E. Chaban, E. Garfunkel, *J. of Vac. Sci. Technol. A* 19, 1725, **2001**
- [ZHA01b] X. Zhang, E. Garfunkel, Y.J. Chabal, S.B. Christman, E.E. Chaban, *Appl. Phys. Lett.* 79, 4051, **2001**



- [ZHO91] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu, J.M. White, *Surf. Sci.* 13, 73, **1991**  
[ZHU87] L.T. Zuhralev, *Langmuir* 3, 316, **1987**